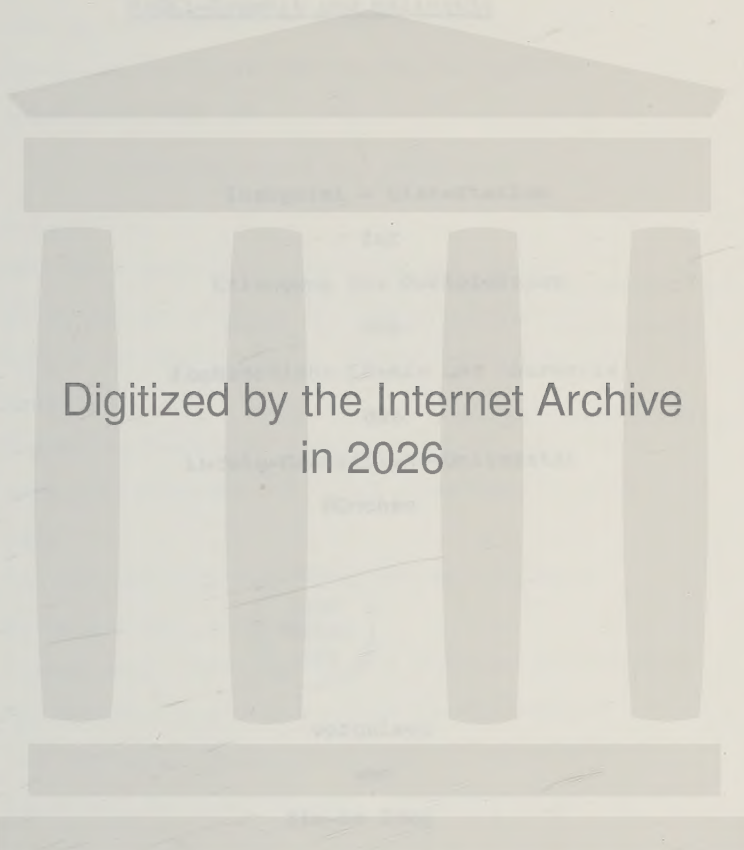


**Intercalationskomplexe von Oxidchloriden
MOCl (M = Ti, V, Cr, Fe und In), γ -FeOOH,
FeOCl-Graphit und Halloysit**

Jin-ho Choy

1979



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551913_0054

Intercalationskomplexe von Oxidchloriden
 MOCl ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}$ und In), $\gamma\text{-FeOOH}$,
 FeOCl -Graphit und Halloysit

Inaugural - Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München



vorgelegt
von
Jin-ho Choy
aus
Seoul, Korea

München

1979

1. Berichterstatter : Prof. Dr. A. Weiß
2. Berichterstatter : Prof. Dr. H. P. Boehm

Tag der mündlichen Prüfung : 14. 5. 1979



Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für
Anorganische Chemie der Universität München
unter Anleitung von

Herrn Professor Dr. Armin Weiß

ausgeführt.

Für seine großzügige Unterstützung, seine
Betreuung und stetige Diskussionsbereitschaft
möchte ich ihm an dieser Stelle recht herzlich
danken.

Herren Dr. Becker und Kämper danke ich für viele
wertvolle Hinweise und ihren freundschaftlichen
Rat.

Für die Mithilfe bei den chemischen Analysen
danke ich Frl. Heinrich.

Danken möchte ich auch meinen Kollegen und Freunden
für Ratschläge und die vielen Kleinigkeiten.

Dem Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD)
danke ich herzlich für ein Promotionsstipendium.

1. Inhaltsverzeichnis	1
2. Darstellung der Zusammenfassung	2
3. Zusammenfassung und Ergebnisse	3
4. Darstellung der Zusammenfassung von	4
4.1 (Name 1971) Zusammenfassung (Name)	4
4.2 (Name 1971) Zusammenfassung (Name)	4
4.3 (Name 1971) Zusammenfassung (Name)	4
4.4 (Name 1971) Zusammenfassung (Name)	4
4.5 (Name 1971) Zusammenfassung (Name)	4
5. Zusammenfassung	5
6. Zusammenfassung	6
7. Zusammenfassung	7
8. Zusammenfassung	8
9. Zusammenfassung	9
10. Zusammenfassung	10
11. Zusammenfassung	11
12. Zusammenfassung	12
13. Zusammenfassung	13
14. Zusammenfassung	14
15. Zusammenfassung	15
16. Zusammenfassung	16
17. Zusammenfassung	17
18. Zusammenfassung	18
19. Zusammenfassung	19
20. Zusammenfassung	20
21. Zusammenfassung	21
22. Zusammenfassung	22
23. Zusammenfassung	23
24. Zusammenfassung	24
25. Zusammenfassung	25
26. Zusammenfassung	26
27. Zusammenfassung	27
28. Zusammenfassung	28
29. Zusammenfassung	29
30. Zusammenfassung	30
31. Zusammenfassung	31
32. Zusammenfassung	32
33. Zusammenfassung	33
34. Zusammenfassung	34
35. Zusammenfassung	35
36. Zusammenfassung	36
37. Zusammenfassung	37
38. Zusammenfassung	38
39. Zusammenfassung	39
40. Zusammenfassung	40
41. Zusammenfassung	41
42. Zusammenfassung	42
43. Zusammenfassung	43
44. Zusammenfassung	44
45. Zusammenfassung	45
46. Zusammenfassung	46
47. Zusammenfassung	47
48. Zusammenfassung	48
49. Zusammenfassung	49
50. Zusammenfassung	50
51. Zusammenfassung	51
52. Zusammenfassung	52
53. Zusammenfassung	53
54. Zusammenfassung	54
55. Zusammenfassung	55
56. Zusammenfassung	56
57. Zusammenfassung	57
58. Zusammenfassung	58
59. Zusammenfassung	59
60. Zusammenfassung	60
61. Zusammenfassung	61
62. Zusammenfassung	62
63. Zusammenfassung	63
64. Zusammenfassung	64
65. Zusammenfassung	65
66. Zusammenfassung	66
67. Zusammenfassung	67
68. Zusammenfassung	68
69. Zusammenfassung	69
70. Zusammenfassung	70
71. Zusammenfassung	71
72. Zusammenfassung	72
73. Zusammenfassung	73
74. Zusammenfassung	74
75. Zusammenfassung	75
76. Zusammenfassung	76
77. Zusammenfassung	77
78. Zusammenfassung	78
79. Zusammenfassung	79
80. Zusammenfassung	80
81. Zusammenfassung	81
82. Zusammenfassung	82
83. Zusammenfassung	83
84. Zusammenfassung	84
85. Zusammenfassung	85
86. Zusammenfassung	86
87. Zusammenfassung	87
88. Zusammenfassung	88
89. Zusammenfassung	89
90. Zusammenfassung	90
91. Zusammenfassung	91
92. Zusammenfassung	92
93. Zusammenfassung	93
94. Zusammenfassung	94
95. Zusammenfassung	95
96. Zusammenfassung	96
97. Zusammenfassung	97
98. Zusammenfassung	98
99. Zusammenfassung	99
100. Zusammenfassung	100

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A. Inhaltsübersicht	1
B. Einleitung und Problemstellung	7
C. Materialien und Methoden	11
1. Darstellung der Metalloxidhalogenide MOX	11
1.1 Titan (III) oxidchlorid (TiOCl)	11
1.2 Vanadin (III) oxidchlorid (VOCl)	13
1.3 Chrom (III) oxidchlorid (CrOCl)	14
1.4 Eisen (III) oxidchlorid (FeOCl)	16
1.5 Indium (III) oxidhalogenide {InOX (x=Cl,Br)}	18
2. Natürliche Minerale	20
2.1 Lepidokrokit (γ -FeOOH)	20
2.2 Graphit	20
2.3 Tonmineralien	20
2.3.1 Röhrchenförmige Koreanische Halloysite	21
2.3.2 Schalenförmige Japanische Halloysite	25
3. Die verwendeten Chemikalien und ihre Kenndaten	30
3.1 n-Alkylamin	30
3.2 Darstellung der Alkylammoniumchloride	30
3.3 Darstellung der Alkylammoniumchloroferrat(III)-Komplexe	31
3.4 n-Alkanol	32
3.5 Die wäßrige Lösung von CrCl ₂	33
4. Charakterisierung der Verbindungen	34
4.1 Röntgenographische Methoden für Pulver	34
4.1.1 Röntgenaufnahme nach Debye-Scherrer	34
4.1.2 Röntgenaufnahme in einer heizbaren Debye-Scherrer Kamera	35
4.1.3 Röntgenographische Untersuchung mit dem Diffraktometer	36
4.2 Röntgenographische Methoden für Einkristalle	37
4.2.1 Weissenberg- und Bürgerpräzessionsaufnahmen	37
4.2.2 Intensitätsmessungen am automatischen Einkristalldiffraktometer (AED) und Datenreduktion	37
4.2.3 Fouriersynthese und Verfeinerung der Lageparameter	39
4.2.4 Temperaturfaktoren	40
4.2.5 Richtigkeitsquotienten und der Quotient N/Np	41
4.3 Spektroskopische Methoden	42
4.3.1 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	42
4.3.2 Infrarotspektroskopie	43
4.4 Elektronenmikroskopische Methode	44
4.5 Chemische Analysen	44

D. Ergebnisse	46
1. Vergleichende Betrachtung der Strukturen von TiOCl , VOCl , CrOCl und FeOCl und Strukturverfeinerung von TiOCl	46
2. Einlagerungsverbindungen der Übergangsmetall-oxidchloride (MOCl) mit $M=\text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}$ und Fe	57
2.1 Titan (III)oxidchlorid-Einlagerungsverbindungen	57
2.1.1 TiOCl -n-Alkylamin-Intercalationskomplexe	61
2.1.2 TiOCl -n-Alkanol-Intercalationskomplexe	75
2.2 Vanadin(III)oxidchlorid-Einlagerungsverbindungen	81
2.2.1 VOCl -n-Alkylamin-Intercalationskomplexe	83
2.2.2 VOCl -n-Alkanol-Intercalationskomplexe	92
2.3 Chrom(III)oxidchlorid-Einlagerungsverbindungen	103
2.3.1 CrOCl -n-Alkylamin-Intercalationskomplexe	107
2.4 Eisen(III)oxidchlorid-Einlagerungsverbindungen	117
2.4.1 FeOCl -n-Alkylamin-Intercalationskomplexe	119
2.4.2 FeOCl -n-Alkanol-Intercalationskomplexe	128
Mischkomplexe mit ungleich langen Alkoholen	138
3. Einlagerungsverbindungen der Indium(III)oxid-halogenide InOX mit $X=\text{Cl}$ und Br	140
3.1 Indium(III)oxidchlorid-Einlagerungsverbindungen	140
3.1.1 InOCl -n-Alkylamin-Intercalationskomplexe	143
3.2 Indium(III)oxidbromid-Einlagerungsverbindungen	149
3.2.1 InOBr -n-Alkylamin-Intercalationskomplexe	149
4. Einlagerungsverbindungen von δ - FeOOH (Lepidokrokit)	156
4.1 δ - FeOOH -n-Alkylaminkomplexe	160
5. Einlagerungsverbindungen des Graphits	164
5.1 Darstellung von FeOCl -Graphit und FeCl_3 -Graphit	166
5.1.1 Darstellung von FeOCl -Graphit	166
5.1.2 Darstellung von FeCl_3 -Graphit	168
5.2 n-Alkylaminkomplexe von FeOCl -Graphit und FeCl_3 -Graphit	169
6. Einlagerungsverbindungen von Halloysiten	176
a) röhrenförmige Halloysite	179
6.1 Halloysit-Diol-Intercalationskomplexe	179
6.2 Halloysit-Alkanol-Intercalationskomplexe	181
b) schalenförmige Halloysite	186
6.3 Alkylamin- und Alkanol-Einlagerungsverbindungen	186
E. Literaturverzeichnis	193
F. Anhang	198

A. Inhaltsübersicht

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde versucht, neue Wirtsgitter für Intercalationsreaktionen aufzufinden und Intercalationskomplexe davon näher zu untersuchen. Folgende neuen Ergebnisse wurden dabei erzielt:

1. Die Schichtengitter von TiOCl , VOCl , CrOCl , InOCl und InOBr sind zur Bildung von Intercalationskomplexen befähigt. CrOCl ist nur in Gegenwart von Reduktionsmitteln reaktionsfähig.
2. FeOCl kann nicht nur Pyridin und Pyridinderivate als Gastkomponenten aufnehmen, wie Koizumi und Mitarbeiter postuliert haben. Bei geeigneten Arbeitsweisen können auch beliebige Amin- und Alkanolkomplexe gewonnen werden.
3. Unter besonderen Bedingungen kann auch Lepidokrokit ($\gamma\text{-FeOOH}$) Amin-Intercalationskomplexe bilden. Die Einlagerungsreaktion ist allerdings von Zersetzungsreaktionen zu Goethit ($\alpha\text{-FeOOH}$), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bzw. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ überlagert.
4. Alle diese neuen Wirtsgitter sind isotyp. Es wurde versucht, das Intercalationsvermögen mit strukturellen Feinheiten in Zusammenhang zu bringen. Dazu wurde u.a. die Struktur des TiOCl mit Hilfe von röntgenographischen Einkristalluntersuchungen zu verfeinern. Mit 412 symmetrieunabhängigen Reflexen wurde ein gewichteter Richtigkeitsquotient von 6,9 % erzielt.
5. Die Abstände Cl-Cl zwischen benachbarten Schichten steigen in der Reihenfolge $\text{FeOCl} < \text{VOCl} < \text{TiOCl} < \text{CrOCl}$. Mit Ausnahme des CrOCl ist die Reaktivität zur Bildung von Intercalationskomplexen umso größer, je größer der kürzeste Cl-Cl-Abstand zwischen benachbarten Schichten ist. Außer diesem Abstand spielen jedoch auch Abweichungen von der idealen Stöchiometrie eine wesentliche Rolle.
6. Von Titan(III)oxidchlorid wurden Intercalate mit Ammoniak, n-Alkylaminen und n-Alkanolen hergestellt. Vom n-Butylamin

an aufwärts bilden die Aminmoleküle bimolekulare Schichten; der Schichtabstand ändert sich mit der Alkylkettenlänge linear. Er läßt sich durch die Geradengleichung $d = 254 n_C + 1070$ (pm) ($r^2 = 0,99$) beschreiben. Die Aminmoleküle müssen bimolekulare Schichten bilden, in denen die Alkylketten in all-trans-Konformation senkrecht zu den $TiOCl$ -Schichten stehen.

7. Die $TiOCl$ -Alkylamin-Intercalationskomplexe gehen mit steigender Temperatur eine Reihe charakteristischer Schichtabstandsänderungen ein. Bei höheren Temperaturen sind die Schichtabstände deutlich erniedrigt. Für längerkettige Amine ergibt sich wieder ein linearer Zusammenhang mit der C-Atomanzahl. Die Geradengleichung lautet $d = 192 n_C + 1387$ (pm) ($r^2 = 0,99$). Der mittlere Anstieg spricht dafür, daß hier die Ketten entweder unter $49,2^\circ$ geneigt sind oder daß definierte Konformationsfehler eingebaut sind.
8. Eine Reihe kleinerer stufenartiger Abstandsänderungen beim Aufheizen und Abkühlen der $TiOCl$ -Alkylaminkomplexe, besonders ausgeprägt mit den langkettigen Aminen $n-C_{16}H_{33}NH_2$ und $n-C_{18}H_{37}NH_2$ spricht dafür, daß ähnlich wie in den entsprechenden Komplexen von Schichtsilicaten Pechhold-Kinken eingebaut werden. Das häufigste Kinkinkrement ist im vorliegenden Fall allerdings wesentlich kleiner als in den Schichtsilicaten; es liegt zwischen 70 und 80 pm.
9. Bei den n-Alkanol-Intercalationskomplexen des $TiOCl$ tritt zwischen dem Decanol und Tetradecanol eine deutliche Strukturänderung auf. Zur Deutung wurden verschiedene Modelle entwickelt. Für alle Deutungsversuche muß angenommen werden, daß die Ketten geneigt zwischen den Schichten liegen. Die Deutung der Alkanolkomplexe ist erschwert, weil sie sich nicht durch direkte Reaktion darstellen lassen. Sie wurden durch Verdrängung von Alkylaminen gewonnen; dabei stellen sich bevorzugt Mischintercalate von Amin und Alkohol ein.

10. Das mit dem TiOCl isotype Vanadin(III)oxidchlorid ist ein ebenso potentes Wirtsgitter für die Bildung von Intercalationskomplexen wie das TiOCl . In vielen Fällen ist es noch reaktiver für die Einlagerungsreaktion. Auch die Alkylamin- und Alkanolkomplexe des VOCl gehen temperaturabhängig eine Reihe von Phasenumwandlungen ein. Für die längerkettigen Komplexe wurde wieder ein linearer Zusammenhang zwischen Schichtabstand und Alkylkettenlänge gefunden. Die Steigung ist unterschiedlich für die Komplexe bei Raumtemperatur und bei etwa 110°C . Die Geradengleichung lautet $d_{\text{max}} = 272 n_{\text{C}} + 844 \text{ (pm)}$ ($r^2 = 1$), $d_{\text{min}} = 237 n_{\text{C}} + 739 \text{ (pm)}$ ($r^2 = 1$). Die Phasenumwandlungen, die mit einer Änderung in der Zusammensetzung verbunden sind, sind reversibel.
11. Längerkettige Alkanole können in das VOCl -Wirtsgitter durch Verdrängung von Aminen bei längerer Einwirkungsdauer quantitativ eingeführt werden. Die Schichtabstände der Komplexe mit n-Hexylalkohol bis n-Docosanol erhöhen sich linear mit der C-Atomzahl. Die Geradengleichung lautet $d = 254 n_{\text{C}} + 890 \text{ (pm)}$ ($r^2 = 0,99$). Die mittlere Steigung von 254 pm/CH_2 entspricht genau senkrecht stehenden Bilayern.
12. Bei den VOCl -Alkylamin- und -Alkanol-Komplexen treten wie bei den entsprechenden Schichtsilicaten sehr deutlich β/α -Phasenumwandlungen auf. Die β/α -Umwandlungstemperaturen liegen immer oberhalb der Schmelzpunkte der reinen Amine oder Alkohole.
13. Bei der β/α -Umwandlung wird Alkanol aus dem Schichtzwischenraum ausgepreßt. Für $12 \leq x \leq 20$ wurden folgende Zusammensetzungen abgeleitet:
- β_0 -Phase : $\text{VOCl } 0,53 \pm 0,02 \text{ n-C}_x\text{H}_{2x+1}\text{OH}$
- β_w -Phase : $\text{VOCl } 0,52 \pm 0,01 \text{ n-C}_x\text{H}_{2x+1}\text{OH}$
- α_1 -Phase : $\text{VOCl } 0,40 \pm 0,01 \text{ n-C}_x\text{H}_{2x+1}\text{OH}$
- α_1 -Phase : $\text{VOCl } 0,39 \pm 0,02 \text{ n-C}_x\text{H}_{2x+1}\text{OH}$
- $\alpha_{110^\circ\text{C}}$ -Phase : $\text{VOCl } 0,36 \pm 0,01 \text{ n-C}_x\text{H}_{2x+1}\text{OH}$

14. Eisen(III)oxidchlorid reagiert nicht nur mit Pyridinbasen, sondern auch mit DMSO, Ammoniak und Alkylaminen zu Intercalationskomplexen. Das thermische Verhalten der n-Alkylamin FeOCl -Komplexe ist sehr ähnlich wie das der TiOCl -Komplexe. Beim Aufheizen erniedrigen sich die Abstände kontinuierlich. Bei Raumtemperatur liegen Komplexe $\text{FeOCl } 0,55 \pm 0,02 \text{ n-C}_x\text{-H}_{2x+1}\text{NH}_2$ vor ($12 \leq x \leq 18$). Bei 110°C ist der Amingehalt auf $0,46 \pm 0,62$ erniedrigt.
15. Wie bei allen Aminkomplexen der Oxidchloride gewinnt auch beim FeOCl über 120°C oder bei längerer Hitzezufuhr bei 110°C die Substitutionsreaktion
- $$\text{FeOCl} \cdot a \text{ n-RNH}_2 \rightleftharpoons \text{FeOCl}_{1-x}(\text{NHR})_x \cdot (a-x)\text{RNH}_2 + x \text{ HCl}$$
- mit HCl -Abspaltung große Bedeutung. Sie ist im IR-Spektrum im Bereich von 200 bis 600 cm^{-1} deutlich zu beobachten.
16. n-Alkanol-Intercalationskomplexe $\text{FeOCl} \cdot a \cdot \text{n-C}_x\text{H}_{2x+1}\text{OH}$ wurden aus dem n-Decylaminokomplex mit Hilfe der Verdrängungsreaktion gewonnen. In den alkoholreichsten Phasen sind $0,504 \pm 0,004$ Mole Alkohol pro Mol FeOCl gebunden; der Alkoholgehalt erniedrigt sich bei 110°C auf $0,469 \pm 0,018$ Mole. Beim Aufheizen nimmt der Schichtabstand nahezu linear ab; als mittlere lineare Ausdehnungskoeffizienten in C-Richtung wurden erhalten:
- $5,8 \cdot 10^{-4} \text{ (}^\circ\text{C}^{-1}\text{)}$ für den $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OH}$ -Komplex von 23 bis 110°C
 - $7,2 \cdot 10^{-4} \text{ (}^\circ\text{C}^{-1}\text{)}$ für den $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{OH}$ -Komplex von 41 bis 110°C
 - $6,8 \cdot 10^{-4} \text{ (}^\circ\text{C}^{-1}\text{)}$ für den $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$ -Komplex von 50 bis 110°C
 - $7,0 \cdot 10^{-4} \text{ (}^\circ\text{C}^{-1}\text{)}$ für den $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OH}$ -Komplex von 67 bis 110°C
17. Mit Alkoholen unterschiedlicher Kettenlänge oder mit Alkohol-Gemengen bilden sich sehr leicht Mischintercalate mit dem Mischungsverhältnis ca. $1:1$ aus.
18. Von den untersuchten Oxidhalogeniden zeigt CrOCl die geringste Bereitschaft zur Ausbildung von Einlagerungskomplexen. Nur bei Anwendung eines starken Reduktionsmittels tritt

Schichtaufweitung ein. Besonders günstig erwies sich eine wäßrige CrCl_2 -Lösung. Als Gastmoleküle wurden $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (instabil), DMSO, Ammoniak und n-Alkylamine eingelagert.

19. Die n-Alkylamin- CrOCl -Komplexe unterscheiden sich in ihrem thermischen Verhalten deutlich von den entsprechenden Komplexen des VOCl , TiOCl und FeOCl . Beim Aufheizen erhöht sich der Schichtabstand in Stufen.

20. Von Indium(III)oxidchlorid wurden Intercalate mit Pyridin, Ammoniak und Alkylaminen charakterisiert. Aufgrund der Reaktivität mit anderen Lewis-Basen ähnelt das InOCl -Wirtsgitter dem FeOCl . Bei längerer Reaktionszeit mit NH_3 oder H_2O erfolgt Solvolyse.

21. Der Schichtabstand von n-Alkylamin- InOCl -Komplexen steigt mit steigender Kettenlänge steil an. Kurzkettige ($1 \leq n_C \leq 6$) und langkettige ($10 \leq n_C \leq 18$) Amine ergeben unterschiedliche Steigungen, die durch unterschiedliche Bilayer-Strukturen gedeutet wurden.

Die Temperaturabhängigkeit der InOCl -Komplexe mit länger-kettigen Aminen ähnelt dem Verhalten der entsprechenden CrOCl -Intercalate. Der gefundene Schichtabstand zwischen 20 und 110 °C läßt sich durch die Geradengleichungen

$$d_{\max} = 170 n_C + 1740 \text{ (pm)}; \quad r^2 = 1,00$$

$$d_{\min} = 148 n_C + 1682 \text{ (pm)}; \quad r^2 = 0,99$$

beschreiben.

22. Die Indium(III)oxydbromid-Komplexe verhalten sich sehr ähnlich wie die InOCl -Komplexe. Der mittlere Anstieg der Schichtabstände pro C-Atom ist allerdings wesentlich größer, wie aus den Geradengleichungen

$$d_{\max} = 199,7 n_C + 1276,9 \text{ (pm)}; \quad r^2 = 1,00$$

$$d_{\min} = 160,0 n_C + 1484,0 \text{ (pm)}; \quad r^2 = 1,00$$

hervorgeht.

23. Die Existenz eines FeOCl -Graphit-Intercalationskomplex wurde experimentell eindeutig bewiesen. Dieser Komplex wurde mit dem FeCl_3 -Graphit-Komplex verglichen. Der Schichtabstand des FeOCl -Graphit ist größer als der von FeCl_3 -Graphit 1. Stufe, aber kleiner als der von FeCl_3 -Graphit 2. Stufe.

24. Bei der Behandlung mit n-Alkylaminen reagieren FeOCl -Graphit und FeCl_3 -Graphit zu neuen Intercalationskomplexen. Die Schichtabstände lassen sich durch die Geradengleichungen

$$d = 258 n_c + 298 \text{ (pm)}; r^2 = 0,99 \text{ für } \text{RNH}_2\text{-FeOCl-Graphit-Komplex}$$

$$\text{und } d = 220 n_c + 920 \text{ (pm)}; r^2 = 1,00 \text{ für } \text{RNH}_2\text{-FeCl}_3\text{-Graphit-Komplex}$$

beschreiben. Zur Deutung wurden verschiedene Möglichkeiten diskutiert. Die Aminaufnahme ist makroskopisch sichtbar. Die Ergebnisse wurden durch die Untersuchung von intercalierten Einkristallen erhärtet.

25. Der Einfluß röhren- und schalenförmig gekrümmter Schichten auf die Intercalation langkettiger Moleküle (n-Amine und n-Alkanole) wurde am Beispiel koreanischer und japanischer Halloysite untersucht. Dabei wurde eine Reihe neuer, bisher unbekannter Halloysit-Komplexe dargestellt.

B. Einleitung und Problemstellung

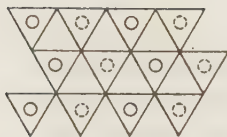
In den letzten Jahren ist die Zahl der Schichtverbindungen, welche zur Ausbildung von Intercalationskomplexen befähigt sind, sehr rasch gestiegen. Die Wirtsgitterschichten können in ihrer chemischen Natur stark variiert werden; etwa von den quasi-metallischen Schichten in Graphit oder in den Übergangsmetallsulfiden NbS_2 und TaS_2 , zu halbleitenden Systemen wie TiS_2 und SnS_2 und zu völlig isolierenden Schichten wie etwa Kaolinit. Soweit Intercalationskomplexe der verschiedenen Wirtsgitter eingehender untersucht sind, kann man die Intercalationskomplexe in zwei Typen einteilen. Bei dem einen Typ werden die Eigenschaften im wesentlichen durch die Natur der eingelagerten Moleküle bestimmt. Im zweiten Typ spielt die chemische Natur und Struktur des Wirtsgitters die entscheidende Rolle.

Im Zusammenhang mit der Bildung von Einlagerungsverbindungen ist die Frage, welche Bedingungen ein Schichtengitter erfüllen muß, um als Wirtsgitter die Intercalation von Gastmolekülen zu ermöglichen, unbefriedigend beantwortet. In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, zu dieser Frage durch die Untersuchung von Oxidhalogeniden der allgemeinen Formel MOCl einen Beitrag zu liefern. Oxidhalogenide des Typs MOCl treten in drei grundsätzlich verschiedenen Strukturtypen auf,

- a. GaOCl -Typ,
- b. FeOCl -Typ und
- c. BiOCl -Typ (= PbFCI -Typ) (1).

Sie unterscheiden sich vor allem durch die Koordinationszahl am Metallatom. Diese kann 4, 6 oder 8 bzw. 9 betragen.

Im GaOCl -Typ kristallisieren AlOCl , AlOBr und AlOJ . Als Nahordnungspolyeder liegen tetraedrische Gruppen GaO_3Cl vor, mit Ga-O Abständen von 191 pm und Ga-Cl Abständen von 222 pm. Die Sauerstoffatome liegen jeweils in einer Ebene. Die Chloratome liegen abwechselnd über und unter dieser Ebene; sie vervollständigen die Tetraeder, in deren Schwerpunkten die Galliumatome liegen. Jedes Sauerstoffatom der tetraedrischen Schicht gehört gleichzeitig drei weiteren Tetraedern an (Abb. 1).



O = Cl über der Ga-O Ebene

○ = Cl unter der Ga-O Ebene

Abb. 1: Idealisierte Schichten der GaOCl-Struktur

Die Chloratome sind nur 1-bindig und gehören jeweils nur einem GaO_3Cl -Tetraeder an. Die Zentralatome (Metallatome), die am Aufbau von Verbindungen des GaOCl-Typs beteiligt sind, bilden in monomeren Verbindungen starke Lewis-Säuren und reagieren entsprechend leicht mit Lewis-Basen. Intercalationskomplexe entstehen im allgemeinen nur mit Lewis-Basen. Die Chance einer Verbindung des GaOCl-Typs Intercalationskomplexe zu bilden, ist daher sehr gering. Es ist zu erwarten, daß bei der Reaktion mit Lewis-Basen der Schichtverband zerstört und eine Reaktion der Metallatome mit Lewis-Basen erfolgen wird.

Im FeOCl-Typ sind die Eisenatome verzerrt oktaedrisch von jeweils vier Sauerstoffatomen und zwei Chloratomen umgeben. Jedes Sauerstoffatom gehört gleichzeitig vier Fe-Oktaedern an, jedes Chloratom zwei Oktaedern. Die Chloratome liegen in einzelnen Reihen jeweils über bzw. unter der Fe-O Schicht. Einzelheiten dieser Struktur werden Seite 46 (Ergebnisse der Strukturverfeinerung von TiOCl) eingehend beschrieben. Die einzelnen Schichten liegen senkrecht übereinander. Die Anordnung der Schichten zueinander ist in der Abb. 2 a,b dargestellt.

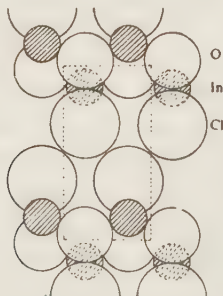


Abb. 2a: Anordnung der Schichten der InOCl oder FeOCl-Struktur

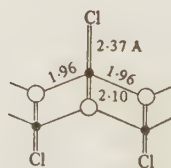


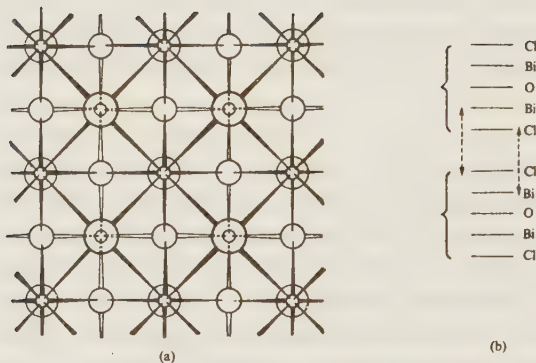
Abb. 2b: Bindungslänge von FeOCl

Dem FeOCl -Typ gehören unter anderem an: InOCl , InOBr , InOJ , VOCl , TiOCl und CrOCl . Auch das γ - FeOOH (Lepidokrokit) gehört zu diesem Strukturtyp. Beim Lepidokrokit entstehen allerdings durch die OH-Gruppen Möglichkeiten zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen, die Seite 155 noch eingehend behandelt werden.

Der Wismutoxidchloridtyp (BiOCl -Typ), in der Literatur häufig auch als PbFCl -Typ bezeichnet, ist durch die Koordinationszahl 8 für die Metallatome ausgezeichnet. Die Sauerstoffatome bilden eine planare quadratische Schicht, über bzw. unter der abwechselnd Wismutatome liegen. Auf diese Weise entstehen quadratisch pyramidale BiO_4 -Gruppen. Jedes Sauerstoffatom gehört gleichzeitig zu vier solchen Gruppen. Die Koordinationszahl 8 wird vervollständigt durch die großen Halogenatome, die ihrerseits wieder eine planare quadratische Struktur ausbilden. Der Koordinationspolyeder leitet sich vom quadratischen Antiprisma ab. Das Strukturschema ist in der Abb. 3 a dargestellt.

Jede einzelne BiOCl -Schicht besteht aus 5 Atomschichten: der zentralen Sauerstoffschicht, beiderseits davon eine Wismutschicht und nach oben und unten jeweils noch eine begrenzende Halogenidschicht. Die aufeinanderfolgenden BiOCl -Schichten sind relativ dicht aneinander gepackt. Die Chloratome der nächsten Schicht liegen so über der unteren Schicht, daß ein monocapped quadratisches Antiprisma entsteht; mit einem Chloratom der folgenden Schicht senkrecht über dem Wismutatome der unterliegenden Schicht.

Man könnte auf diese Weise die Struktur auch als dreidimensionales Gitter beschreiben mit der Koordinationszahl 9 um die großen Metallatome. Dies ist in der Abb. 3b an der rechten Seite durch Pfeile gekennzeichnet. Zum Wismutoxidchloridtyp gehören LaOX und BiOX ($X = \text{Cl}, \text{Br}$ und J). Diskutiert man die BiOCl -Struktur mit der Koordinationszahl 9 um die Bi-Atome, dann ist der Schichtgittercharakter nur noch wenig ausgeprägt. Die Chance, von diesem Gittertyp auf direktem Wege Interkalationskomplexe zu erhalten, erscheint daher relativ gering.



- Cl über der Papierebene
- Bi über der Papierebene
- O in der Papierebene
- Bi unter der Papierebene
- Cl unter der Papierebene

Abb. 3 a Die Anordnung der Atome in der Schicht einer BiOCl (oder PbFCl)-Struktur

b Die Alternation der Atome in der Richtung der Schichtnormale

Wegen der Vielzahl der Verbindungen, die in einem der drei hier genannten Strukturtypen kristallisieren, mußte für die vorliegende Untersuchung eine Auswahl getroffen werden. Ich habe mich auf den FeOCl -Typ beschränkt.

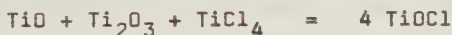
C. Materialien und Methoden

1. Darstellung der Metalloxidhalogenide MOX

Die Metall(III)oxidchloride wurden, soweit möglich, über eine chemische Transportreaktion in einem Temperaturgradienten dargestellt. Als Reaktionsgefäße dienten bei Temperaturen bis 550 °C Ampullen aus Jenaer Glas, über 550 °C solche aus Quarzglas. Die Glasampullen (25 mm bzw. 20 mm Durchmesser, 23 cm bzw. 14 cm Länge) wurden im Vakuum ausgeheizt, dann mit der Reaktionsmischung beschickt, abgeschmolzen und der gewünschten Temperaturbehandlung unterworfen.

1.1. Titan(III)oxidchlorid TiOCl

Für die Darstellung von TiOCl wurde die Bruttoreaktion



verwendet.

Dabei wurden TiO und Ti₂O₃ im Molverhältnis 1:1 eingesetzt; TiCl₄ wurde im Überschuß zugegeben. Für TiO und Ti₂O₃ wurden Präparate der Firma Merck, Darmstadt in Aufdampfqualität verwendet. Ansatz: TiO (0,59 g), Ti₂O₃ (1,33 g), TiCl₄ (1,5 ml = 50 % Überschuß); Temperaturgradient: 450 bis 500 °C; Reaktionsdauer: 14 Tage.

Das TiCl₄ wurde vor dem Abschmelzen mit einer Spritze in das mit flüssigem Stickstoff gekühlte Transportrohr gespritzt, wo es wegen der tiefen Temperatur sofort erstarrte. Dann wurde die Ampulle vor dem Abschmelzen erneut evakuiert. Das gute Vakuum erwies sich als nötig, weil beim anschließenden Erhitzen des Transportrohres der Dampfdruck von TiCl₄ sehr hoch wurde. Das abgeschmolzene Rohr wurde zunächst für etwa zwei Tage auf ca. 100 °C geheizt, anschließend in zwei schräg stehende Rohrföfen gelegt und zwei Wochen lang erhitzt.



Bei mangelhaftem Evakuieren oder bei Gegenwart von Feuchtigkeitsspuren wurden die Ampullen meistens schon bei 100 °C, zerstört. In einigen Fällen trat eine Zerstörung allerdings erst bei höherer Temperatur auf. Nach zwei Wochen wurde der Versuch abgebrochen und die Ampulle aus dem Ofen entnommen. Nach dem Aufschneiden wurden die gut ausgebildeten Kristalle am kälteren Ende mechanisch entfernt, nacheinander mit Cyclohexan, Äther und Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Die Plättchen waren häufig sehr gut ausgebildet und die Kristallgröße relativ gleichmäßig (0,3 X 1 mm). Sie waren dunkelbraun gefärbt. Gelegentlich traten auch leistenförmige Kristalle der gleichen Phase auf.

In der Literatur sind für die Darstellung von TiOCl mehrere Verfahren angegeben (2-4):

1. $\text{TiO}_2 + 2 \text{TiCl}_3 = 2 \text{TiOCl} + \text{TiCl}_4$
 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 5 \text{TiCl}_3 = 3 \text{TiOCl} + 2 \text{FeCl}_2 + 2 \text{TiCl}_4$
 $\text{H}_2\text{O} + \text{TiCl}_3 = \text{TiOCl} + 2 \text{HCl}$
 $\text{SiO}_2 + 2 \text{TiCl}_3 = 2 \text{TiOCl} + \text{SiCl}_4$
2. $\text{Ti} + 2 \text{TiO}_2 + \text{TiCl}_4 = 4 \text{TiOCl}$
 $1/2 \text{O}_2 + 3 \text{TiCl}_3 = \text{TiOCl} + 2 \text{TiCl}_4$
3. $\text{Sb}_2\text{O}_3 + 3 \text{TiCl}_3 = 3 \text{TiOCl} + 2 \text{SbCl}_3$
 $\text{As}_2\text{O}_3 + 3 \text{TiCl}_3 = 3 \text{TiOCl} + 2 \text{AsCl}_3$
 $2 \text{TiOCl}_2 + \text{SnCl}_2 = 2 \text{TiOCl} + \text{SnCl}_4$
4. $\text{TiO}_2 + \text{TiCl}_2 = 2 \text{TiOCl}$

Sie wurden im vorliegenden Falle nicht verwendet, weil das eigene Verfahren mit TiO und Ti_2O_3 eine sehr genauere Regulierung der Stöchiometrie zuließ und voll befriedigende Ergebnisse liefert.

1.2. Vanadium(III)oxidchlorid $VOCl$

Zur Herstellung größerer Mengen $VOCl$ wurde Vanadium, Vanadium(V)oxid und Vanadium(III)chlorid nach dem Schema



im Molverhältnis $V : V_2O_5 : VCl_3 = 4 : 3 : 5$ umgesetzt.

Für V , V_2O_5 und VCl_3 wurden Präparate von der Firma Merck-Schuchardt, Darmstadt und Fluka AG, Schweiz verwendet.

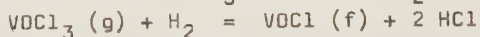
Ansatz: 1,18 g V , 3,16 g V_2O_5 , 4,55 g VCl_3

Das abgeschmolzene Transportrohr wurde zunächst ca. 6 Tage bei $300^\circ C$ gehalten und danach in das Temperaturgefälle von 600 bis $650^\circ C$ gelegt. Nach weiteren 14 Tagen wurde das Rohr aus dem Ofen genommen. In der heißeren Zone hatte sich ein dichter brauner Kuchen von $VOCl$ gebildet. In der kälteren Zone lagen gut ausgebildete große Kristalle von $VOCl$ vor. Zur Isolierung aus dem Reaktionsgemenge wurde das Transportrohr unter trockenem Stickstoff geöffnet und evakuiert, wobei sich $VOCl_3$ und VCl_4 verflüchtigten.

Als weitere Verunreinigungen waren auch VCl_2 und VCl_3 vorhanden. Diese wurden durch mehrfaches Auswaschen mit Dimethylformamid (DMFA) entfernt. Dazu wurde das Präparat in DMFA aufgeschwemmt und dekantiert. Die unlöslichen $VOCl$ -Kristalle wurden schließlich mit Äther und Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die roten bis dunkelbraunen, metallglänzenden Kristalle waren bis zu ca. 5 mm X 8 mm groß. Sie hatten plättchenförmigen Habitus; gelblich wurden auch flache Leisten gefunden.

Das hier verwendete Darstellungsverfahren ist in der Literatur nicht näher beschrieben. Zur Darstellung werden dort als geeignete Methoden angeführt (5-11):

1. Reduktion von VOCl_3 zu VOCl im H_2 -Strom



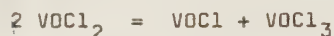
2. Umsetzung von VCl_3 im trocknen CO_2 -Strom bei ca. 700°C



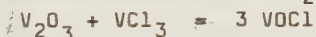
3. Erhitzen von VCl_3 im sauerstoffhaltigen Stickstoffstrom oberhalb 300°C



4. Disproportionierung von VOCl_2 im reinen Stickstoffstrom bei 300°C



5. Transportreaktion von V_2O_3 und Sb_2O_3 mit VCl_3



1.3. Chrom(III)oxidchlorid CrOCl

Für die Darstellung von Chrom(III)oxidchlorid wird in der Literatur die Umsetzung von Chrom(III)oxid mit Chrom(III)-chlorid angegeben (12-16). In einigen Fällen wird auch die Umsetzung von Chrom(III)chlorid mit Wismutoxid, Siliziumdioxid oder Titandioxid beschrieben.

1. $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CrCl}_3$ Überschuß (250 kg/cm², 1040 bis 840°C)

2. $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CrCl}_3$ Überschuß (Pulver, 1060 bis 950°C)

3. $\text{CrCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (12 Stunden, 1000 bis 750°C)

4. $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{CrCl}_3$ Überschuß (12 Stunden, 965 bis 715°C)

5. $\text{TiO}_2 + \text{CrCl}_3$ Überschuß (3 Tage, 900 bis 750°C)

6. $\text{SiO}_2 + \text{SiCl}_4$ (3 Tage, 1050 bis 950°C)

7. $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{SiCl}_4$ (12 Stunden, 1000 bis 750°C)

8. $\text{O}_2 + \text{CrCl}_3$ (200 bis 500°C)

9. $2 \text{CrO}_2\text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{Reduktion}} \text{CrOCl} + \text{CrCl}_3$ (250°C)

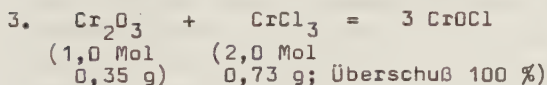
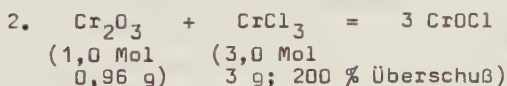
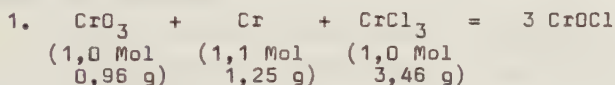
10. $\text{Cr}(\text{OH})\text{Cl}_2 \longrightarrow \text{CrOCl} + \text{HCl}$ (340 bis 400°C)

Die Umsetzung verläuft in allen Fällen nicht quantitativ. Die Reinsolierung des gewünschten Reaktionsproduktes aus dem Reaktionsgemenge gelingt nur dann, wenn gut ausgebildete Kristalle entstehen.

Die für die eigenen Versuche benötigten Präparate wurden im wesentlichen durch Umsetzung von Chrom(III)chlorid mit Chrom-(III)oxid gewonnen. Dabei wurde in einem Ansatz ein Überschuß an Chrom(III)chlorid von 200 %, in einem zweiten Versuch von 100 % verwendet.

Die Reaktivität des Chrom(III)oxids ist im allgemeinen sehr schlecht. In einer weiteren Versuchsreihe wurde daher versucht, an Stelle von Chrom(III)oxid Chrom(VI)oxid und die äquivalente Menge an feinteiligen Chrompulver einzusetzen.

Ansätze:



Temperaturgradient: 1000 bis 1100 °C

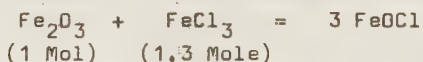
Für Cr, CrO₃, Cr₂O₃ und CrCl₃ wurden Präparate der Firma Merck, Darmstadt und Fluka, Schweiz verwendet. In allen Fällen wurde das Ausgangsgemenge in einer 15 Tonnen Presse zu Tabletten von ca. 10 mm Durchmesser und 2 mm Dicke gepreßt und in evakuierte Quarzrohre eingeschmolzen. Die Rohre wurden langsam auf 1100 °C aufgeheizt und ca. 14 Tage bei dieser Temperatur gelassen. Nach beendeter Reaktion wurde die Umsetzung in der noch abgeschmolzenen Ampulle unter dem Mikroskop kontrolliert.

In der kälteren Zone hatte sich eine kleine Menge der in der Aufsicht dunkel, bei Betrachtung durch die Lupe grün gefärbten, durchsichtigen Kristallplättchen von CrOCl gebildet.

Daneben lagen dunkelgrüne Kriställchen von Cr_2O_3 und pfirsichblütenfarbiges überschüssiges CrCl_3 vor. Durch Reaktion mit der Gefäßwand entstand auch immer etwas feiner weißer Anflug von SiO_2 . Zur Auftrennung des Reaktionsgemisches wurde der Ampulleninhalt unter dem Mikroskop ausgelesen. Dabei konnten mechanisch allerdings nur die größeren Kristalle sauber abgetrennt werden. Das isolierte Produkt wurde noch mit Alkohol und Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet.

1.4. Eisen(III)oxidchlorid FeOCl

Die Darstellung erfolgte nach dem Reaktionsschema (17)



Zuerst wurde über das Eisenpulver in einem Transportrohr getrocknetes Chlorgas geleitet. Beim Erhitzen des Eisenpulvers mit einem Bunsenbrenner entstand FeCl_3 , welches sofort sublimierte und an kältere Stellen des Rohres transportiert wurde.

Nach Beendigung dieser Reaktion wurde das überschüssige Chlor durch Stickstoff verdrängt und die FeCl_3 -Kristalle unter N_2 isoliert. Fe_2O_3 wurde durch thermische Zersetzung von $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ bei ca. 525°C gewonnen (18).

Ansatz: Fe_2O_3 (2 g), FeCl_3 (2,6 g)

Temperaturgradient: 300 bis 400°C

Reaktionsdauer: 14 Tage

Zur Darstellung des FeOCl wurde die Glasampulle im Vakuum getrocknet und dann unter trockenem Stickstoff mit der gewünschten Menge an FeCl_3 und Fe_2O_3 beschickt. Der FeCl_3 -Überschuß betrug etwa 30 %. Das Rohr wurde evakuiert und abgeschmolzen. Anschließend wurde es im Temperaturgefälle erhitzt. Nach zwei Wochen war die Umsetzung vollständig. Der FeCl_3 Überschuß und die FeOCl -Kristalle befanden sich in der kälteren Zone. Die dunkelbraunen bis schwarzen FeOCl -Kristalle waren bis ca. 8 mm lang und 1 mm breit. Die Dicke betrug nur ca. 0,1 mm.

Das Gemisch aus FeCl_3 - und FeOCl -Kristallen wurde mit Alkohol und Aceton behandelt. Das überschüssige FeCl_3 ging dabei mit gelbbrauner Farbe in Lösung. Das zurückbleibende FeOCl wurde mehrfach mit Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet. Als andere Darstellungsmethoden für FeOCl werden in der Literatur angegeben (19-22):

1. FeOCl aus der Umsetzung im System

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{FeCl}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{HCl}$$
2. Darstellung aus Fe_2O_3 und CCl_4
 (300 °C, 72 Stunden)
3. Umsetzung von Fe_2O_3 mit FeCl_3 im Molverhältnis 1:1
4. Nichtstöchiometrisches FeOCl aus

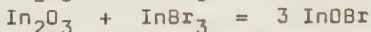
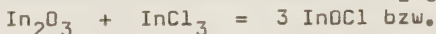
$$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeCl}_3 + 0,1 \text{ Fe}$$

Die chemische Analyse der im Vakuum getrockneten Proben ergab stöchiometrisches FeOCl innerhalb einer Toleranz von $\pm 0,02$ mol-%.

Die Röntgenanalyse erbrachte eine gute Übereinstimmung mit den Angaben aus der Literatur ($a = 378$ pm, $b = 330$ pm, $c = 792$ pm).

1.5. Indium(III)oxidhalogenide InOX (X = Cl, Br)

Die Verbindungen InOCl und InOBr wurden durch Umsetzung der entsprechenden Indiumhalogenide mit In_2O_3 nach



bei höheren Temperaturen gewonnen. Dabei wurde ein Überschuß des Indiumhalogenids verwendet.

Als Ausgangsverbindungen InCl_3 , In_2O_3 und InBr_3 dienten Präparate der Firma Riedel de Häen, Hannover und Merck, Darmstadt (Reinheitsgrad 99,999 %).

Ansätze:

1. In_2O_3 (2,8 g), InCl_3 (2,7 g)

Molverhältnis 1 : 1,2

Temperaturgradient: 300 bis 360 °C

Reaktionsdauer: 5 Tage

2. In_2O_3 (2,6 g), InBr_3 (4,3 g)

Molverhältnis 1 : 1,3

Temperaturgradient: 360 bis 400 °C

Reaktionsdauer: 10 Tage

Zur Umsetzung wurden die Ausgangskomponenten unter sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß in evakuierten Bömbchen aus Jenaer Geräteglas eingeschmolzen und im Temperaturgefälle erhitzt. Nach der angegebenen Reaktionszeit wurden die Ampullen unter der Lupe überprüft. Die dicken Kuchen von InOX-Verbindungen befanden sich meistens noch in der heißeren Zone. In der kälteren Zone lag eine kleine Menge von gut ausgebildeten InOX-Kristallen. Zu deren Isolierung wurden die Reaktionsrohre unter trockenem Stickstoff geöffnet und der Inhalt mit Cyclohexan und kaltem Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die beiden Verbindungen sind durchsichtig. Größere Kristalle waren zu flachen Nadeln oder Plättchen ausgebildet.

In der Literatur wird für die Darstellung von InOX angegeben (23-25):

1. $\text{In}(\text{OH})_3 + \text{InCl}_3(\text{H}_2\text{O})_4 + \text{H}_2\text{O} \quad 300^\circ\text{C}, 24 \text{ Stunden}$
 $\text{In}(\text{OH})_3 + \text{InBr}_3 + \text{H}_2\text{O}$
2. InOJ + trockner Chlordampf (225°C)
 InOJ + trockner Bromdampf (175°C)
3. $\text{H}_2\text{O} + \text{InCl}_3 \quad (450^\circ\text{C}, 1 \text{ Stunde})$

2. Natürliche Minerale

Zum Vergleich mit dem Metall(III)oxidchlorid-System wurde der isotype Lepidokrokit (γ -FeOOH), Graphit und Tonminerale untersucht. Sie sind im Boden weitverbreitet. Die Frage, ob diese Mineralien zur Bildung von Intercalationskomplexen befähigt sind, ist daher auch für die Bodenkunde von Bedeutung.

2.1. Lepidokrokit (γ -FeOOH)

Für die Untersuchung an Pulvern wurde ausschließlich Lepidokrokit aus der Grube "Elisabeth Friedberg" bei Fellingshausen-Bieber, Hessen verwendet. Die Probe stammte von Wards' Natural Science Establishment, Inc., Rochester, New York. Die Probe war inhomogen. Unter der Lupe waren braune Plättchen von Lepidokrokit und eine schwarze Masse zu erkennen; letztere war röntgenamorph.

Einige Proben von Lepidokrokit wurden von Prof. Schwertmann, Universität München zur Verfügung gestellt. Die röntgenographische Charakterisierung ergab, daß die Proben neben Lepidokrokit vor allem Tonmineralien als Verunreinigung enthalten.

2.2. Graphit

Um mit den Metall(III)oxidhalogeniden und -hydroxiden vergleichen zu können, wurde auch Graphit untersucht. Der verwendete Graphit stammte von Kropfmühl im Bayerischen Wald. Es wurde die Sorte "Reinstflocke" (= 99,5 - 99,9 % rein, mittlerer Plättchendurchmesser ca. 2 mm) verwendet.

2.3. Tonmineralien

Aus der Reihe der Tonminerale wurden Halloysite in die Untersuchungen mit einbezogen. Die Auswahl erfolgte nach zwei Gesichtspunkten:

- a. röhrenförmige Halloysite aus Korea
- b. schalenförmige Halloysite aus Japan

2.3.1. Röhrenförmige Koreanische Halloysite

Die chemische Analyse und die Lagerstätten sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Die chemischen Analysen entsprechen den Angaben des "Koreanischen Geologischen Forschungsinstituts".

Tab. 1 Einige Kenndaten der verwendeten koreanischen Halloysite

Produktionsgebiet	Obu-Myun San Chung-Kun Korea	Dan Sung-Myun San Chung-Kun Korea	Seng Cho-Myun San Chung-Kun Korea
Farbe	rosa-weiß	gelbbraun- weiß	weiß
chem. Analyse (%)			
SiO_2	48,32	48,62	46,84
Al_2O_3	34,06	34,42	36,13
Fe_2O_3	0,86	1,12	1,03
CaO	1,00	2,12	2,32
MgO	0,62	1,33	1,49
Glühverlust	14,93	13,02	11,32

Die röntgenographische Charakterisierung ergab, daß die Proben neben Halloysit vor allem Quarz als Verunreinigung enthalten.

In der Probe aus der Obu-Mine liegt in lufttrockenem Zustand der überwiegende Teil als wasserhaltiger Halloysit (= Endellit) vor. Der Rest zeigt einen Schichtabstand von 720 pm. Es läßt sich daher nicht sicher entscheiden, ob es sich um die wasserarme Form des Halloysits oder um Kaolinit handelt (26). Der d-Wert von 720 pm und die relativ große Schärfe der Interferenzen (130) sprechen mehr für eine Kaolinitbeimengung.

Im Elektronenmikroskopbild erkennt man relativ kurze Leisten und Röhrchen. Der Gesamteindruck ist wenig charakteristisch für einen röhrenförmigen Halloysit. Auf Grund des Intensitätsverhältnisses der Interferenzen bei 1005 pm und 720 pm muß man aber annehmen, daß der überwiegende Teil aus Halloysit besteht. Man sollte hier besser von einem plättchenförmigen Halloysit sprechen (Abb. 4 und 5).

Die Probe aus der Dan Sung-Mine enthält neben sehr wenig Quarz als Verunreinigung nur die wasserarme Form des Halloysits. Im Elektronenmikroskopbild sind einige sehr lange leisten- oder röhchenförmige Kristalle zu erkennen; neben sehr viel kleineren, leicht angerollten Plättchen. In der Abb. 6 und 7 sind derartige Teilchen durch einen Pfeil hervorgehoben.

Die Probe aus der Seng Cho-Mine ist sehr stark mit Quarz verunreinigt. Sie enthält auch etwas Feldspat. Das Tonmineral liegt zu etwa gleichen Mengen als Endellit (Schichtabstand 1005 pm) und wasserfreiem Halloysit (Schichtabstand 720 pm) vor. Im Elektronenmikroskopbild erkennt man unregelmäßig geformte Plättchen, die an den Rändern aufgebogen sind. Daneben sind typische Halloysitleisten und -rohre zu finden (Abb. 8 und 9).

Zur weiteren Charakterisierung wurden die Proben mit gesättigter Kaliumacetat-Lösung ($\text{pH} = 8,5$) behandelt und dann mit H_2O ausgewaschen und unter H_2O röntgenographisch untersucht. Die Proben wurden weiterhin durch Äthylenglykol- und Glycerin-Behandlung charakterisiert. Die gemessenen Schichtabstände sind in der Tabelle 2 zusammengefaßt.

Die Tatsache, daß die Proben unter Hydrazinhydrat und unter Kaliumacetat-Lösung einheitliche Schichtabstände haben, beweist, daß kein Fire-Clay-Typ beigemischt ist. Die Probe Obu enthält als Tonmineral nur Halloysit (eventuell noch hydrationsfähigen Kaolinit), die beiden anderen Proben enthalten auch Kaolinit, was aus den uneinheitlichen Schichtabständen der Probe unter Glycerin und der Kaliumacetatprobe nach dem Auswaschen mit Wasser hervorgeht.



Abb. 4 5000 × 2,5

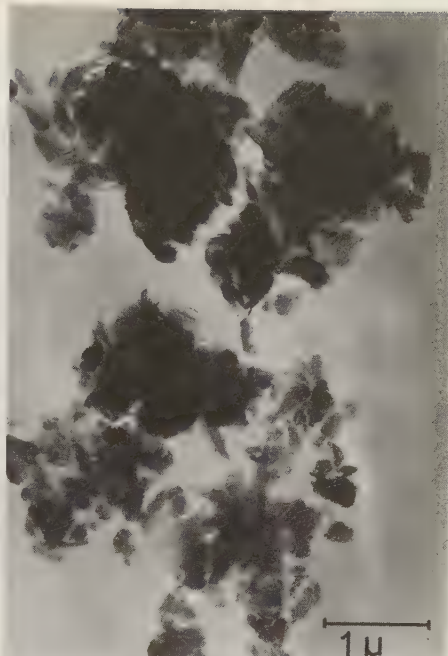


Abb. 5 10 000 × 2

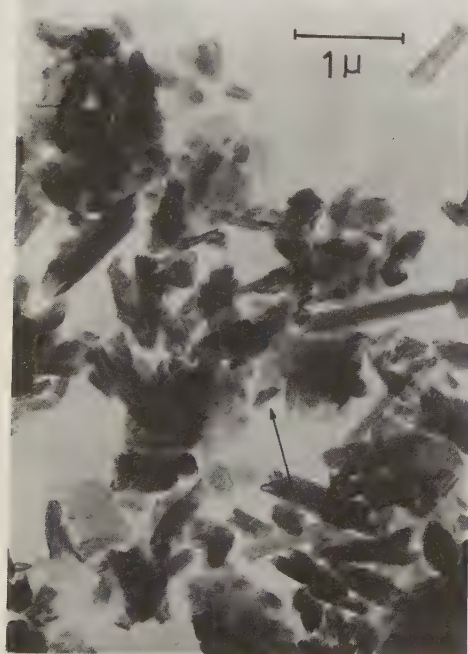


Abb. 6 10 000 × 2

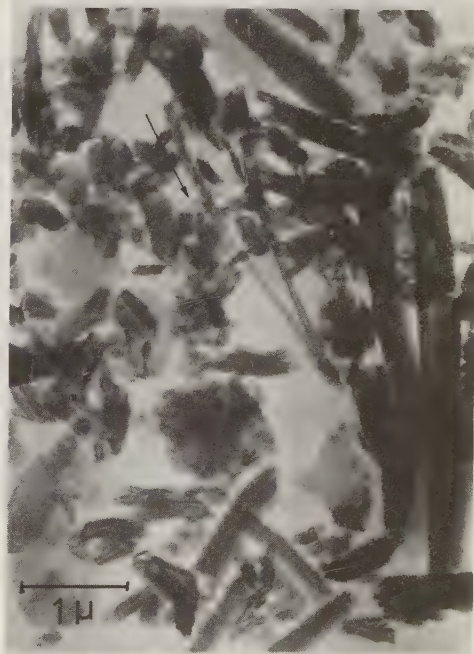


Abb. 7 10 000 × 2



Abb. 8

5 000 x 2,5



Abb. 9

10 000 x 2,5

Tab. 2 Charakterisierung der koreanischen Halloysite durch Kaliumacetat-, Glyzerin- und Äthylenglykolbehandlung. Beim Auftreten von zwei Schichtabständen ist der häufigere (intensivere 001-Reflex) unterstrichen.

Vorbehandlung	Schichtabstand der Probe (pm)		
	Obu	Dan Sung	Seng Cho
Ausgangszustand (lufttrocken)	<u>1005</u> 720	- 726	1005 <u>720</u>
unter Hydrazin- hydrat	1016	1028	1040
unter Kaliumacetat	1426	1426	1415
nach Kaliumacetat- behandlung unter H ₂ O	1005 -	<u>1005</u> 726	<u>1005</u> 750
unter Glyzerin	1133 -	<u>1133</u> 726	<u>1078</u> 723
unter Äthylenglykol	1078 -	<u>1078</u> 726	1092 -

2.3.2. Schalenförmige japanische Halloysite

Die japanischen Halloysite wurden alle von Prof. Nagasawa, Shizuoka Universität, Japan zur Verfügung gestellt. Sie stammen aus folgenden Lagerstätten:

1. JAN; Misuzu, Ina, Nagano Prefecture
Japan (altered Pumice)
2. JHG; Naegi-Kogyo Mine, Nakatsugawa, Gifu Prefecture
Japan (altered Pumice)

3. JHK; Sendai-Hakudo Mine, Sendai, Kagoshima Prefecture, Japan (hydrothermally altered tuff)

Alle drei Proben liegen im lufttrockenen Zustand im wesentlichen als wasserhaltiger Halloysit (= Endellit) vor. Verunreinigungen sind röntgenographisch nicht erkennbar. Im Elektronenmikroskopbild der Probe von Nagano-Mine sind schalenförmige Kristalle zu erkennen (Abb. 10 und 11).

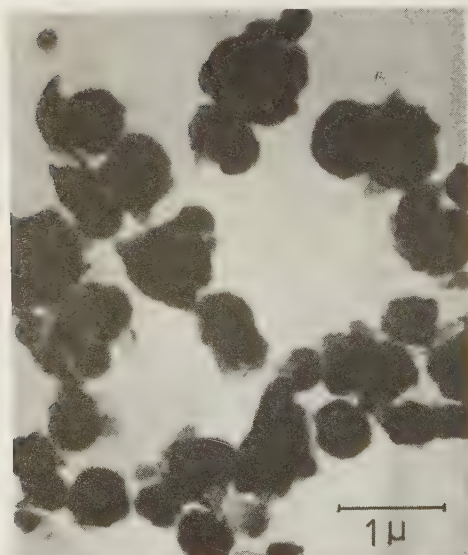


Abb. 10 10 000 x 2

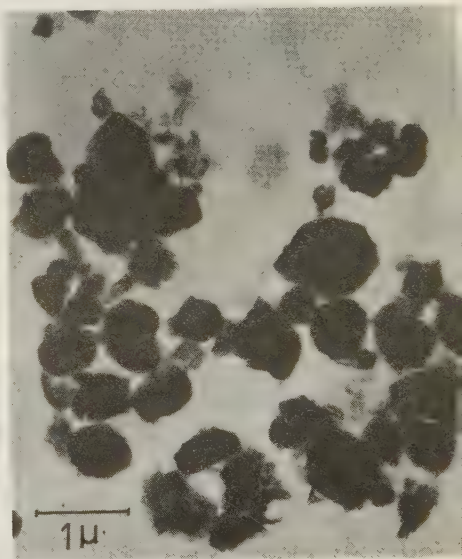


Abb. 11 10 000 x 1,75

Die Probe aus der Gifu-Mine enthält nicht nur schalenförmige Kristalle, sondern auch kleine plättchenförmige Kristalle (Abb. 12 und 13). Bei ihr tritt auch eine sehr schwache Interferenz bei 720 pm auf. Im Elektronenmikroskopbild erkennt man die schalenförmigen Kristalle verschiedener Größe.

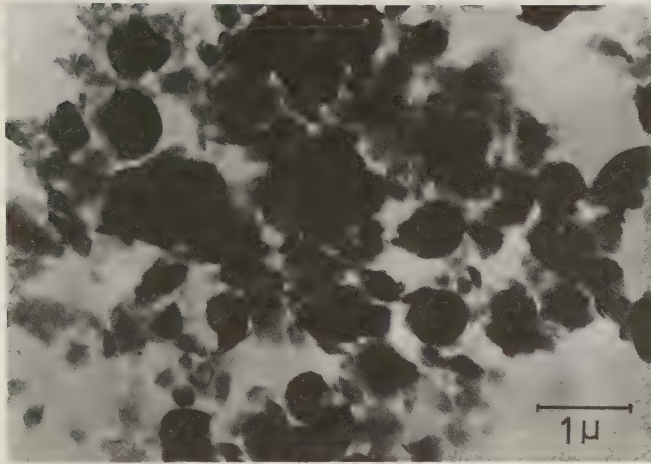


Abb. 12

10 000 x 1,75

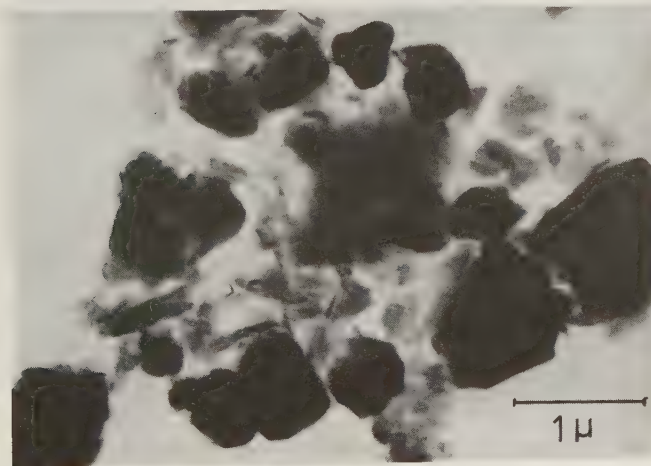


Abb. 13

10 000 x 2,5

Die Probe aus der Kagoshima-Mine enthält ebenfalls eine geringe Beimengung einer 720 pm-Form. Im Elektronenmikroskopbild sind neben Schalen auch regelmäßig Plättchen zu erkennen (Abb. 14 und 15).

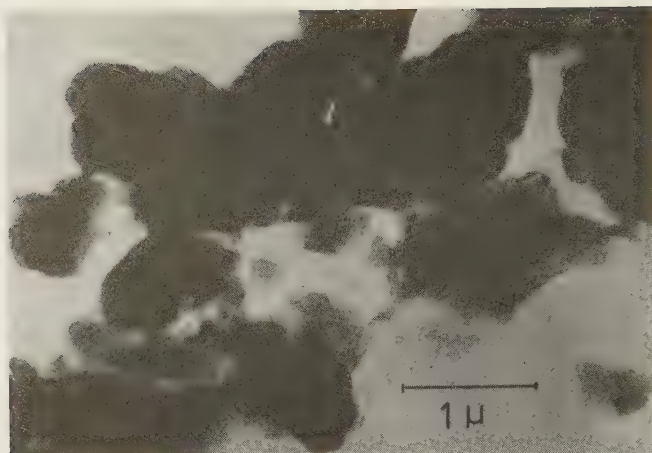


Abb. 14

10 000 x 2,5

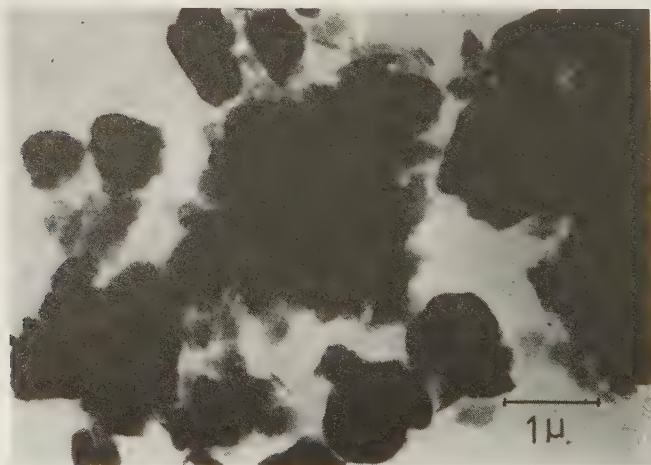


Abb. 15

10 000 x 1,75

Um Hinweise zu erhalten, ob die 720 pm Form entwässerter Halloysit oder Kaolinit ist, wurden die Proben mit Hydrazinhydrat in die Hydrazin-Intercalate übergeführt, anschließend mit Wasser gewaschen und unter Wasser röntgenographisch un-

tersucht. Alle drei Proben zeigten dabei völlig einheitliche Schichtabstände (1037 pm unter Hydrazinhydrat, 1004 ± 2 pm nach dem Auswaschen des Hydrazins unter Wasser) (Tab. 3).

Die Anteile mit dem Schichtabstand der 720pm in der Ausgangsprobe müssen demnach entweder wasserarmer Halloysit oder hydratationsfähiger Kaolinit sein.

Tab. 3 Charakterisierung der japanischen Halloysite durch Hydrazinhydrat-, Glyzerin- und Ethylenglykolbehandlung

Vorbehandlung	Schichtabstände der Probe (pm)		
	Nagano	Gifu	Kagoshima
Ausgangszustand (lufttrocken)	<u>1005</u> ^x nicht meßbar, zu schwache Intensität	<u>1005</u> ^x 726 Spur	<u>1005</u> ^x 720 Spur
unter Hydrazinhydrat	1037	1037	1037
nach Hydrazinhydrat- behandlung unter H ₂ O	1006	1002	1002
unter Kaliumacetat	1416	1416	1406
unter Glyzerin	1134	1133	1133
unter Äthylenglykol	1085	1085	1085

(^x = Beim Auftreten von 2 Schichtabständen ist der intensivere (001)-Reflex unterstrichen)

Die Ergebnisse der Hydrazin-Behandlung wurden gestützt durch die Befunde nach der Behandlung mit Kaliumacetat (pH 8,5), Ethylenglykol und Glyzerin. Die Schichtabstände sind auch mit diesen Flüssigkeiten einheitlich. Die Absolutbeträge (Tab. 2) entsprechen denen von Halloysit.

3. Die verwendeten Chemikalien und ihre kenndaten

Die hauptsächlich verwendeten, aus dem Handel bezogenen Chemikalien sind in den Tabellen 3 und 5 zusammengestellt.

3.1. n-Alkylamine

Tab. 4 Verwendete n-Alkylamine und ihre Kenndaten

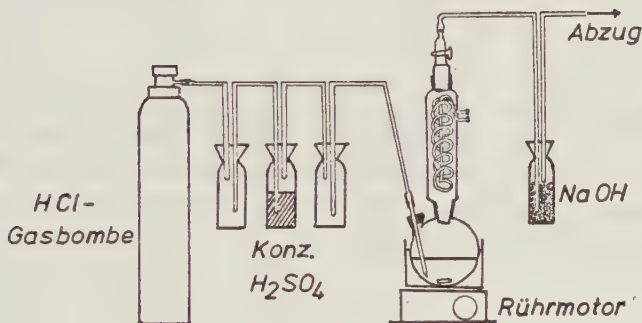
Anzahl der C-Atome im n-Alkylamin	Hersteller	Reinheitsgrad	Dichte 20°C (g/cm ³)
1	Fluka	40 %ige Lösung	0,6628
2	Merck-Schuchardt	33 %ige Lösung	0,6829 ₄
3	Carl Roth	Purissimum	0,7173 ₄
4	Fluka	Purissimum	0,7414 ₄
5	Fluka	Purissimum	0,7547 ₄
6	Fluka	Purissimum	0,7660
7	Fluka	Purum	0,7754 ₄
8	Fluka	Purissimum	0,7826 ₄
9	Fluka	Purum	0,7886 ₄
10	Merck-Schuchardt	90 %ig	0,7936 ₄
11	Fluka	Purum	0,7979 ₄
12	Fluka	Purissimum	0,8015 ₄
13	Fluka	Purissimum	0,8049 ₄
14	Fluka	Purissimum	0,8079 ₄
15	Fluka	Purissimum	0,8104 ₄
16	Merck-Schuchardt	90 %ig	0,8129 ₄
17	Fluka	Purissimum	0,8510 ₄
18	Carl Roth	93 %ig	0,8618 ₄

3.2. Darstellung der Alkylammoniumchloride

Größere Mengen von Alkylammoniumchloriden wurden aus Alkylaminen mit HCl-Gas nach dem Schema



in der folgenden Versuchsanordnung

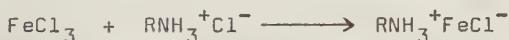


hergestellt. Ein typisches Beispiel wird in folgendem für $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_3\text{Cl}$ beschrieben:

Etwa 25 ml Decylamin (bei festem Dodecylamin 20 g) wurden in einem 500 ml Rundkolben mit Rückflußkühlung in 250 ml 99 %igen Ethanol gelöst. Durch den Kolben wurde HCl-Gas geleitet. Unter der Wärmeentwicklung der exothermen Reaktion begann die Lösung zu sieden. Die exotherme Reaktion war jeweils nach etwa 1 Stunde beendet. Beim Abkühlen kristallisierte das Produkt als farblose Festsubstanz in feinen Blättchen aus und wurde abfiltriert. Durch mehrmaliges Einengen der Mutterlauge wurden weitere Fraktionen des Produkts gewonnen. Die filtrierten Präparate wurden im Exiccator getrocknet (P_2O_5 , Aktivkohle, CaCl_2) und aufbewahrt. Die Präparate waren rein weiß. Die Decylammoniumchlorid-Kristalle zeigten allerdings einen schwachen Gelbstich, da das verwendete Decylamin nicht sehr rein war.

3.3. Darstellung der Alkylammonium- FeCl_4 -Komplexe

Die Umsetzung von FeCl_3 mit Alkylammoniumchloriden wurde nach folgender Gleichung vorgenommen:



Dabei wurden FeCl_3 und RNH_3Cl im Molverhältnis 1 : 1 eingesetzt und in Acetonitril gelöst.

Ansätze:

1. FeCl_3 (1,68 g), $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_3\text{Cl}$ (1,99 g), Acetonitril (ca. 30 ml)
2. FeCl_3 (1,69 g), $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3\text{Cl}$ (2,3 g), Acetonitril (ca. 30 ml)

Beim Einengen der gelbbraunen Lösung kristallisierte die gewünschte Verbindung als feinteiliger Niederschlag aus. Die abfiltrierten Präparate wurden im Vakuum getrocknet und röntgenographisch kontrolliert. Sie wurden außerdem durch C, H, N und Cl-Bestimmung charakterisiert.

Tab. 5 Chemische Analyse von $\text{RNH}_3^+\text{FeCl}_4^-$

	$(n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_3) \cdot \text{FeCl}_4$		$(n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3) \cdot \text{FeCl}_4$	
	beobachtet (%)	berechnet (%)	beobachtet (%)	berechnet (%)
C	33,61	33,74	38,04	37,53
H	6,81	6,80	7,40	7,35
N	4,04	3,93	3,53	3,65
Cl	38,90	39,84	36,40	36,93

3.4. n-Alkanol

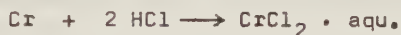
Tab. 6 Verwendete n-Alkanole und ihre Kenndaten

Anzahl der C-Atome im n-Alkanol	Hersteller	Reinheitsgrad	Dichte (g/cm^3)
1	keine Angabe	99 %ig	$0,7914^{20}_4$
2	keine Angabe	99 %ig	$0,7893^{20}_4$
4	Merck	98 %ig	$0,8098^{20}_4$
6	Carl Roth	98 %ig	$0,8136^{20}_4$

Anzahl der C-Atome im n-Alkanol	Hersteller	Reinheitsgrad	Dichte (g/cm ³)
8	Fluka	Praktikum	0,8270 ²⁰ ₄
10	Fluka	Purissimum	0,8297 ²⁰ ₄
12	Fluka	Purissimum	0,8309 ²⁴ ₄
14	Fluka	Purum	0,8236 ³⁸ ₄
16	Fluka	Purissimum	0,8176 ⁵⁰ ₄
18	Fluka	Purissimum	0,8124 ⁵⁹ ₄
20	Condea Chemie	95,8 %ig	0,8405 ²⁰ ₄
22	Condea Chemie	86,7 %ig	-

3.5. Die wässrige Lösung von CrCl₂

Die Darstellung erfolgte nach dem Reaktionsschema (27)



2 g Chrommetall wurden unter Luftabschluß mit einer Mischung von 6,2 ml konzentrierter Salzsäure und dem gleichen Volumen Wasser in einem Rundkolben übergossen. Nach Einsetzen der H₂-Entwicklung wurde noch etwa 10 ml Wasser zugefügt und im Wasserbad erwärmt, bis die H₂-Entwicklung beendet war. Die entstandene himmelblaue Chrom(II)chloridlösung wurde bei den Versuchen zur Herstellung von Chrom(III)oxidchlorid-Einlagerungsverbindungen als Reduktionsmittel verwendet.

4. Charakterisierung der Verbindungen

4.1. Röntgenographische Methoden für Pulver

4.1.1. Röntgenaufnahme nach Debye-Scherrer

Die angegebenen Schichtverbindungen und ihre Intercalationskomplexe wurden bei Raumtemperatur nach dem Debye-Scherrer-Verfahren ($\varnothing$ 57,5 mm und 114,8 mm) untersucht. Die Proben waren dazu im allgemeinen in Markröhrchen abgefüllt und eingeschmolzen worden. Bei der Untersuchung von Proben, die unter einer Flüssigkeit aufgenommen werden sollten, wurde zunächst eine Suspension hergestellt. Diese wurde in ein Markröhrchen aufgesaugt und einen Tag zur Sedimentation stehen gelassen. Danach wurde mit Hilfe einer sehr feinen Kapillare der überwiegende Teil der überstehenden Flüssigkeit abgesaugt und das Markröhrchen abgeschmolzen. Der Durchmesser der verwendeten Markröhrchen wurde je nach dem Absorptionsvermögen der Präparate, nach der Konzentration der Suspensionen oder der Kristallitgröße variiert. Die geringsten Durchmesser lagen bei 0,3 mm, als größste Markröhrchen wurden solche mit 0,7 mm Durchmesser verwendet.

In vielen Fällen wurde versucht, an Stelle von feinen Pulvern Einkristallplättchen in den Markröhrchen zu justieren und diese in den Pulverkammern aufzunehmen. Auf diese Weise sollte es möglich sein, den direkten Nachweis zu führen, daß die Einlagerung nicht mit einem Umkristallisationsvorgang verbunden ist, sondern der ursprüngliche Kristall dabei erhalten bleibt.

Dazu wurden nach Möglichkeit schmale lange leistenförmige Kristalle unter der Lupe ausgesucht und visuell unter der Lupe möglichst gut ihrer Längsachse nach justiert. In einigen Fällen wurden solche Einkristalleisten in die Markröhrchen gebracht und im Markröhrchen selbst umgesetzt. Dabei konnte vermieden werden, daß die zu Intercalationskomplexen umgesetzten Kristalle bei den Manipulationen zum Einbringen in die Markröhrchen in kleinere Aggregate zerfielen.

Für die Einlagerung von Alkylaminen oder Alkanolen in solche Kriställchen wurden die Markröhrchen oberhalb der Schmelztemperatur des Alkylamins oder Alkohols, im allgemeinen bei 65 °C gehalten. Nach der gewünschten Reaktionsdauer wurden die Proben langsam abgekühlt. Als Röntgenstrahlung wurde je nach der chemischen Natur der untersuchten Probe CuK α -, CoK α - oder FeK α -Strahlung verwendet.

In den meisten Fällen waren mehrere (001)-Interferenzen zu beobachten, insbesondere bei der Verwendung von Einkristallplättchen. Für die Bestimmung der Schichtabstände wurden alle intensiven (001)-Interferenzen ausgewertet.

4.1.2. Röntgenaufnahmen in einer heizbaren Debye-Scherrer-Kamera

Für die Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit wurde bis zu Temperaturen von 110 °C im allgemeinen mit dem Diffraktometer gearbeitet. Für die Diffraktometerpräparate waren aber jeweils mehrere mg der selben Probe notwendig. Beim Chrom-(III)oxidchlorid war es sehr schwierig, größere Mengen rein darzustellen, wie bereits bei der Darstellung beschrieben. Zum andern war es schwer, größere Mengen einheitlich umzusetzen. Daher wurde in diesen Fällen die Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände von Einlagerungsverbindungen an einer heizbaren Debye-Scherrer-Kamera gemessen. Die einzelnen Kristalle wurden nach dem allgemeinen Ansatz umgesetzt, nach der Umsetzung mit der Lupe ausgesucht und in Markröhrchen von 0,5 mm Durchmesser präpariert. Nach dem Abschmelzen wurden sie in die heizbare Kamera gebracht. Dabei waren Temperaturen bis ca. 400 °C erreichbar.

Der Aufbau der heizbaren Debye-Scherrer-Kamera ist in der Diplomarbeit von K. Holm eingehend beschrieben(28). Bei fast allen Meßreihen wurden Temperaturschritte von 5 bis 10 °C gewählt. Die Belichtungszeiten wurden je nach Art der Präparate und der Temperatur zwischen 50 Minuten und 1 Stunde, 30 Minuten variiert.

4.1.3. Röntgenographische Untersuchung mit dem Diffraktometer

Bei allen Proben, die in größeren Mengen zur Verfügung standen, wurde die Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände an einem Philips Norelco Diffraktometer mit einem heizbaren Präparate-Träger gemessen ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, 30 kV, 18 mA). Die Konstruktion des Präparate-Trägers erlaubte Messungen von Raumtemperatur bis ca. 120°C . Die Temperatur wurde mit Hilfe eines Präzisions-Thermistors über einen Regler auf $\pm 0,1^\circ\text{C}$ konstant gehalten und mit einem Ni/NiCr-Thermoelement gemessen. Die Proben wurden bei Raumtemperatur vorbereitet; ihre Oberfläche wurde mit Hilfe von Glasplättchen in den Träger gepreßt und sorgfältig glattgestrichen. Empfindliche Proben wurden mit einer Mylar-Folie (6μ Dicke) abgedeckt.

Bei jeder Meßtemperatur wurde vor der Messung ca. 10 Minuten gewartet, bis die Probe einheitlich die gewünschte Temperatur erreicht hatte. Während der Meßreihe wurde vor allem beim Überschreiten des Schmelzpunktes des verwendeten Alkylamins oder Alkanols die Oberflächengüte der Probe kontrolliert.

Häufig war das Präparat makroskopisch geschrumpft und es mußte weiter Präparat nachgegeben werden. Die Messungen waren nicht immer reproduzierbar. Wahrscheinlich war dies auf kinetische Hemmungen von Phasenumwandlungen beim Aufheizen und Abkühlen zurückzuführen. Fehler, die sich anfangs eingeschlichen hatten, etwa wie zum Beispiel die Bildung von Carbaminaten, waren bei den späteren Messungen durch die Abdeckung mit der Mylar-Folie ausgeschaltet worden. Wegen der kinetischen Hemmungen scheinen auch langsamablaufende Alterungsvorgänge und vor allem auch Umwandlungstemperaturen den Schichtabstand zu beeinflussen. Um zu einigermaßen gesicherten Aussagen zu gelangen, wurden die einzelnen Meßreihen meistens dreimal wiederholt.

4.2. Röntgenographische Methoden für Einkristalle

4.2.1. Weissenberg- und Bürgerpräzessionsaufnahmen

Für die Strukturverfeinerung von TiOCl wurde unter der Lupe ein gut ausgebildetes Plättchen ($0,1 \times 0,044 \times 0,776 \text{ mm}$) ausgesucht und unter dem Polarisationsmikroskop auf Homogenität überprüft. Mit Hilfe von UHU-Plus (Klebstoff) wurde es auf ein Röhrchen aus Lindemannglas von $0,1 \text{ mm}$ Durchmesser geklebt. Dabei stand die reale Achse des Kristalls etwa parallel zur Längsachse des Röhrchens. Der so ausgerichtete Einkristall wurde auf einen Goniometerkopf gesetzt und am Zweikreisgoniometer optisch justiert. Über Schwenkaufnahmen in der Weissenbergkammer wurde genauer nachjustiert.

Aus den Drehkristall- und den Weissenbergaufnahmen des Äquators und der Schichtlinien wurden die Achsen und die systematischen Auslöschungen bestimmt. Mit dem Bürger-Präzessions-Verfahren war es möglich, die in der Literatur angegebenen Raumgruppen zu überprüfen. Zur Verfeinerung der Gitterkonstanten und der Bestimmung der Intensität der Reflexe wurde der Kristall auf ein Automatisches Einkristalldiffraktometer (AED) umgesetzt und gemessen.

4.2.2. Intensitätsmessungen am AED und Datenreduktion

Die relativen Intensitäten wurden am AED der Firma Siemens mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$, Zr-Filter) nach der Fünf-wertmethode bestimmt. An ihm wurden 795 Reflexe bis zu $\theta = 30^\circ$ und $\chi = 92^\circ$, was den $h \ k \ l$ ($-7 < h < 7$, $0 \leq k < 7$ und $0 \leq l < 15$) entspricht, registriert. 39 Reflexe entfielen bei Eingabe der Raumgruppe. Sie sind systematisch ausgelöscht. Mit den verbleibenden 756 Reflexen wurden über die symmetrieäquivalenten Reflexe gemittelt; es blieben 412 symmetrieunabhängige Reflexe.

Mit 412 Reflexen wurde schließlich die Struktur berechnet. Als Referenzreflex diente die Interferenz (313), deren Intensität wurde zu Beginn und Ende jeder Meßreihe und jeweils nach 15 Reflexen kontrolliert.

Die Intensität des Röntgenstrahls wird beim Durchgang durch den Kristall geschwächt. Hierfür gilt allgemein

$$I_{\text{beob}} = I_0 e^{-\mu t}$$

t = Weglänge des Röntgenstrahls im Kristall (cm)

μ = linearer Schwächungskoeffizient (cm^{-1})

μ läßt sich aus den einzelnen Massenschwächungskoeffizienten μ/ρ der beteiligten Atome und der Dichte ρ_{verb} berechnen.

$$\mu_{\text{verb}} = \rho_{\text{verb}} \left\{ P_A (\mu/\rho)_A + P_B (\mu/\rho)_B + \dots \right\}$$

$P_{A,B}$ = Gewichtsanteil der Atome A,B an der Verbindung

Die einzelnen Massenschwächungskoeffizienten der Atome sind in den International Tables, vol III aufgeführt. Auf die Absorption wirkt sich die Kristallform besonders stark aus. Sie wurde daher auch auf die Kristallform korrigiert. Für die numerische Korrektur diente das Rechenprogramm SHELX 76 Sheldrick 1975, bei dem die Weglänge t des Röntgenstrahls im Kristall berücksichtigt wird. Für die Strukturberechnung ist nicht die Intensität (I) sondern die Strukturamplitude ($|F|$) richtig. Der Zusammenhang zwischen Intensität und Strukturamplitude wird durch die Gleichung

$$I_{hkl} = K^2 \cdot |F_{hkl}|^2 \cdot p \cdot L \cdot A$$

K^2 = Skalierungsfaktor

A = Absorptionskorrektur

beschrieben. Die experimentell bestimmten Intensitäten müssen daher zur Ermittlung von $|F|$ durch den Lorenz- und Polarisationsfaktor korrigiert werden. Der Lorenzfaktor ist stark von der Geometrie der Anordnung abhängig. Für die Eulerwiegegeometrie gilt

$$L = \frac{1}{\sin^2 \theta}$$

Der Polarisationsfaktor beträgt

$$p = \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2}$$

4.2.3. Fouriersynthese und Verfeinerung der Lageparameter

Zur Strukturbestimmung konnte von den Atomparametern ausgegangen werden, die H. Schäfer in seiner Strukturbestimmung ermittelt hatte. Diese Atomparameter wurden über Fouriersynthesen verfeinert. Mit Fouriersynthesen läßt sich die Elektronendichte ρ_{xyz} am Punkt x, y, z , der Elementarzelle nach folgender Gleichung berechnen.

$$\begin{aligned}\rho_{xyz} &= \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}| \cos 2\pi (hx + ky + lz - \alpha'_{hkl}) \\ &= \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \cdot \exp \left[-2\pi i (hx + ky + lz) \right]\end{aligned}$$

Allerdings ist es eine wichtige Voraussetzung für die Fourieranalyse, daß die Strukturaktoren und die Phasenwinkel α'_{hkl} bekannt sind.

Der Strukturfaktor F_{hkl} ist gegeben durch:

$$\begin{aligned}F_{hkl} &= |F_{hkl}| \exp (i \alpha'_{hkl}) \\ &= |F_{hkl}| \exp (2\pi i \alpha'_{hkl}) \\ &= \sum_j f_j \exp \left\{ 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j) \right\}\end{aligned}$$

wobei f_j = Atomformfaktor

Die Atomformfaktoren sind in den International Tables aufgeführt (29). Während die Strukturamplituden $|F_{hkl}|$ aus den gemessenen Intensitäten bestimmt werden können, lassen sich der Phasenwinkel α und damit der Strukturfaktor im allgemeinen nur bei Kenntnis der Atomparameter berechnen.

Da für die Fouriersynthese nur eine begrenzte Zahl von Reflexen zur Verfügung stand, machten sich Abbrucheffekte bemerkbar. Zur Kontrolle wurden auch Differenzfouriersynthesen mit $|F_{\text{beo}}| - |F_{\text{ber}}|$ als Koeffizienten berechnet:

$$\Delta \rho_{xyz} = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l \Delta F \exp \left\{ 2\pi i (hx + ky + lz) \right\}$$

Eine weitere Verfeinerung der Parameter erfolgte über die Anpassung der berechneten F-Werte an die beobachteten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (Programm SHELX 76; Sheldrick 1975(30)).

4.2.4. Temperaturfaktoren

Die Atome führen infolge der Wärmebewegung Schwingungen um ihre Ruhelage aus. Durch die thermische Schwingung entstehen zusätzliche Phasendifferenzen zwischen den gestreuten Wellen und die Intensität der gestreuten Strahlung wird vermindert. Für die genaueren Berechnungen muß daher der Temperaturfaktor durch rechnerische Näherung berücksichtigt werden. Man unterscheidet isotrope Temperaturfaktoren, bei denen man davon ausgeht, daß die Atome in jede Raumrichtung gleich stark schwingen und anisotrope Temperaturfaktoren, welche ein Ellipsoid beschreiben. Der isotrope Temperaturfaktor γ_{iso} ist gegeben durch:

$$\gamma_{iso} = \exp(-B \sin^2 \theta / \lambda^2)$$

B läßt sich mit der mittleren Auslenkung $\bar{u}$ des Atoms senkrecht zur reflektierenden Netzebene durch folgende Beziehung in Verbindung setzen:

$$B = 8 \pi^2 \bar{u}^2$$

Der anisotrope Temperaturfaktor γ_{aniso} ist folgendermaßen definiert:

$$\gamma_{aniso} = \exp \left[-2\pi^2 (u_{11}^2 h^2 a^{*2} + u_{22}^2 k^2 b^{*2} + u_{33}^2 l^2 c^{*2} + 2 u_{12} h k a^* b^* + 2 u_{13} h l a^* c^* + 2 u_{23} k l b^* c^*) \right]$$

Die verwendeten Programme gestattten eine Umwandlung der isotropen Temperaturfaktoren in anisotrope Temperaturfaktoren, deren Koeffizienten individuell verfeinert werden konnten.

4.2.5. Richtigkeitsquotienten und der Quotient N/NP

Als Maß für die Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Strukturfaktoren dient der konventionelle Richtigkeitsquotient R,

$$R = \frac{\sum |F_{\text{beo}} - F_{\text{ber}}|}{\sum |F_{\text{beo}}|}$$

Bei den gewichteten Richtigkeitsquotienten werden die berechneten F-Werte mit Gewichtungsfaktoren versehen. Der Ausdruck für die gewichteten Richtigkeitsquotienten lautet

$$R_W = \frac{\sum (\sqrt{w} ||F_{\text{beo}}| - |F_{\text{ber}}||)}{\sum (w |F_{\text{beo}}|)}$$

$$R_G = \frac{\sum (w ||F_{\text{beo}}| - |F_{\text{ber}}||^2)}{\sum (w |F_{\text{beo}}|^2)}$$

Für die bei einer Strukturbestimmung erzielbare Genauigkeit ist neben der Genauigkeit der Intensitätsmessungen der Quotient N/NP wichtig.

Dabei bedeutet

N = Zahl der Symmetrieabhängigen Reflexe

NP = Zahl der variablen Parameter

Um eine einigermaßen zuverlässige Strukturbestimmung zu erhalten, muß N/NP größer als 10 sein. Im vorliegenden Fall war dieser Faktor 31,7.

4.3. Spektroskopische Methoden

4.3.1. XPS Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Bei der XPS-Methode werden die Proben energiereicher Röntgenstrahlung ausgesetzt. Hierdurch können Elektronen aus den Orbitalen herausgelöst werden. Die kinetische Energie eines herausgelösten Elektrons ist abhängig von der Energie der eingestrahlten Photonen ($h\nu$), der Bindungsenergie des des Elektrons (E_B) und seiner Austrittsarbeit aus dem Festkörper ($e\Phi_F$).

$$E_{kin} = h\nu - E_B - e\Phi_F$$

Diese kinetische Energie wird experimentell bestimmt. Man erhält damit allerdings nur Informationen im Oberflächenbereich bis zu maximal 8 000 bis 10 000 pm Tiefe, die Ausdringtiefe der Elektronen ist stark von ihrer kinetischen Energie abhängig. Die XPS-Messungen der vorliegenden Arbeit wurden freundlicherweise im Arbeitskreis von Prof. Ertl am ESCA 3-Gerät der Firma Vakuum Generator ausgeführt. Mit dieser Methode sollten Informationen über die elektronische Struktur von VOCl erhalten werden, besonders sollte die Umgebung des Sauerstoffs in VOCl untersucht werden. Die angeregten Elektronen waren:

V : $2p_{1/2}$, $2p_{3/2}$, 3s, 3p

O : 1s, 2s

Cl: 2s, 2p, 3s, 3p

Bei der verwendeten Apparatur wurde mit AlK α -Strahlung ($E_p = 1486,6$ eV) angeregt. Dabei wurde immer ein Emissionsstrom von 20 mA bei einer Beschleunigungsspannung von 12 kV gewählt. Zur Messung von E_{kin} wurde ein Halbkugelanalysator verwendet. Hierbei ist zu beachten, daß damit statt der Austrittsarbeit des untersuchten Festkörpers die Austrittsarbeit des Analysators ($e\Phi_A$) in die Energiebilanz eingeht.

$$E_{kin} = h\nu - E_B - e\Phi_A$$

Als Eichpeak wurde die Anregung von C 1s ($E_B = 286,4$ eV) verwendet. Die Messungen wurden im allgemeinen bei Drücken

von ungefähr 5×10^{-10} Torr durchgeführt. Dadurch wurden Oberflächenverunreinigungen durch Sauerstoff und Kohlenstoff vermieden. Die Probe selbst war zu den Messungen bei Drücken von ca. 2 bis 7 Tonnen/cm² kompaktiert worden. Um zu kontrollieren, daß bei den sehr hohen Drücken keine Disproportionierung erfolgte, wurden die kompaktierten Proben röntgenographisch überprüft. Durch die angewandte Methodik konnten nur Informationen aus dem Obeflächenbereich von ca. 1000 bis 2500 pm Tiefe gewonnen werden.

4.3.2. IR-Spektroskopie

Um Hinweise über eventuelle Zersetzungsreaktionen des Wirtsgitters und Einlagerungsreaktion zu erhalten, wurde IR-Spektroskopische Untersuchung als Kontrolle durchgeführt (Perkin-Elmer 325, Infrarot-Gitterspektrophotometer).

Die festen Proben (ca. 1 bis 2 mg) wurden mit einem Tropfen von Nujol oder KBr präpariert. IR-Spektroskopische Aufnahmen der Einlagerungskomplexe wurden in ihren Mutterlaugen gewonnen. Von den hier verwendeten Wirtsgittern finden sich in der Literatur nur das Vanadinoxidchlorid. Dies ist im Bereich von 200 bis 4000 cm⁻¹ durch 2 intensive Peaks bei 520 und 420 cm⁻¹ charakterisiert (10)*. Für die übrigen Oxidchloride sind in der Tab. 7 eigene Meßwerte aufgeführt.

Tab. 7 IR-spektroskopische Daten von MOCl

Wirtsgitter	stretching Schwingung M - O Brücken (cm ⁻¹)		stretching Schwingung M - Cl Bindung (cm ⁻¹)	
TiOCl		500		311
V OCl	520*	510	420*	415
FeOCl		482		269

* aus der Literatur entnommener Wert

4.4. Elektronenmikroskopische Methoden

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Halloysite sind durch eine typische Teilchen-Morphologie charakterisiert. Daher war es zweckmäßig, die Proben im Elektronenmikroskop zu überprüfen. Für die Untersuchungen stand ein Elektronenmikroskop IA (Strahlspannung von 80 kV) der Firma Siemens zur Verfügung. Um eine gute Aufteilung der Präparate zu erreichen, wurden sie zunächst in destilliertem Wasser oder 0,01 N Ammoniak suspendiert und in Suspension mit Ultraschall behandelt. Von den gut aufgeteilten Proben wurde dann ein Tropfen auf den mit Kohle befilmten Objektträger gebracht und vorsichtig eingedunstet.

Von allen Proben wurden mehrere Objektträger präpariert und visuell kontrolliert. Die Aufnahmen wurden im allgemeinen bei einer elektronenoptischen Originalvergrößerung von 5 000 bzw. 10 000 angefertigt und danach photographisch 1,75 bis 2,5 mal vergrößert. In der Arbeit sind nur einige wenige typische Bilder wiedergegeben.

4.5. Chemische Analyse

Cl: Die Einwaage wurde im Meßkolben mit verdünnter Salpetersäure oder Schwefelsäure ein bis mehrere Tage erhitzt und abgekühlt. Dabei wurde sie völlig gelöst. Im aliquoten Teil wurde das Chlorid nach Volhard bestimmt (31), wobei der AgCl-Niederschlag vor der Rücktitration in 1 ml Nitrobenzol ausgeschüttelt wurde. Die Lösung sollte eine Säurekonzentration von 0,5 mol/l haben.

Bei der Cl Bestimmung in VOCl wurde die Einwaage mit konz. HNO_3 und einen AgNO_3 Überschuss in einer geschlossenen Ampulle erwärmt und das ausgefallene AgCl gravimetrisch bestimmt.

Br: Das Bromid wurde auch nach Volhard, ohne Nitrobenzolzusatz bestimmt.

V: Nach Auflösen in H_2O_2 - H_2SO_4 -Gemisch wurde Vanadium mit KMnO_4 zu V^{5+} oxidiert mit einem gemessenen Überschuss Fe^{2+} reduziert und Fe^{2+} gegen o-Phenanthrolin rücktitriert.

Cr: Wegen geringer Ausbeute stand nicht genügend Substanz für eine Cr-Bestimmung zur Verfügung.

Fe: Das Eisen wurde gegen Sulfosalicylsäure als Indikator mit Titriplex III (Firma Merck "Titriplex") titriert.

In: Im aliquoten Teil wurde das Indium als Oxinat gefällt, bei 130 °C getrocknet und als Oxinat gewogen.

C, H und N: Die Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffanalysen wurden im mikroanalytischen Labor durch Verbrenungsanalyse erstellt.

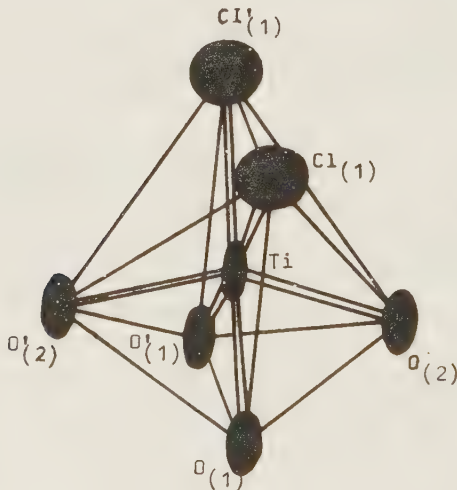
Die auf die oben genannte Art ermittelten Analysenwerte sind in Tab.8 zusammengestellt.

Tab.8 Chemische Analyse von MOX

	VOCl		FeOCl		InOCl		InOBr	
	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
% M (Metall)	49,98	49,75	51,28	52,05	69,46 68,55	69,06	52,0	54,48
% X (Halogen)	30.42	34,62	32,61	33,04	20,59 20,15	21,32	35,9	37,92

D. Ergebnisse1. Vergleichende Betrachtung der Strukturen von TiOCl , VOCl , CrOCl und FeOCl und Strukturverfeinerung von TiOCl

Wie bereits in der Einführung erwähnt, bilden Oxidchloride (MOCl) mit $M = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}$ und In typische Schichtengitter. Die einzelnen Schichten liegen in der $a \cdot b$ -Ebene, die c -Achse steht senkrecht darauf. Innerhalb der einzelnen Schichten liegen gewellte $\text{Ti}-\text{O}-\text{O}-\text{Ti}$ Verbände vor, die nach oben und unten jeweils durch eine Schicht von Chloratomen begrenzt sind. Die Metallatome liegen im Zentrum eines verzerrten Oktaeders aus vier Sauerstoffatomen und zwei cis-ständigen Chloratomen (Abb. 16).

Abb. 16 Verzerrter Oktaeder von TiO_4Cl_2

Jedes Sauerstoffatom gehört jeweils zu vier, jedes Chloratom zu zwei benachbarten Oktaedern. Die einzelne Schicht kann man in unterschiedlicher Weise durch zweidimensional verknüpfte

Oktaederketten beschreiben, Man kann die Struktur auflösen in Ketten, die parallel zur a - bzw. zur b -Achse verlaufen, oder durch Ketten in den Richtungen (110) und $(\bar{1}\bar{1}0)$.

Die Struktur wird offensichtlich am günstigsten beschrieben, wenn man Ketten in der Richtung formuliert, in der die Metall-Metall-Abstände am kürzesten sind. Das sind Ketten in diagonalen Richtung. In diesen Ketten sind benachbarte Oktaeder jeweils über zwei gemeinsame Sauerstoffatome miteinander verknüpft (Abb. 17).

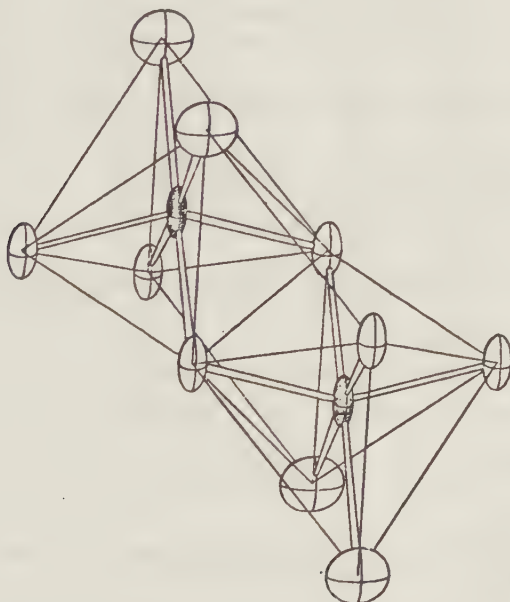


Abb. 17 Kantenverknüpfung zweier Oktaeder

Die Chloratome einzelner Oktaeder stehen abwechselnd nach oben und unten aus der Schicht heraus. Dadurch erhalten die Chloratome benachbarter Oktaeder in dieser Kettenrichtung den größtmöglichen Abstand voneinander. Versucht man, die Struktur durch Ketten parallel zur a - und b -Achse zu beschreiben, dann findet man entsprechend den leicht unterschiedlichen Achsenlängen auch unterschiedliche Metall-Metall-Abstände. Das bedeu-

ted, daß die Oktaederketten in Richtung der a -Achse und in Richtung der b -Achse unterschiedlich sind. In Richtung der kürzeren b -Achse sind benachbarte Oktaeder jeweils über ein gemeinsames Sauerstoff- und ein gemeinsames Chloratom miteinander verknüpft (Kantenverknüpfung wie in den diagonalen Ketten). Die Chloratome innerhalb einer Kette ragen alle nach der gleichen Seite aus der Schicht heraus, bei benachbarten Ketten allerdings nach entgegengesetzten Seiten. In Richtung der längeren a -Achse dagegen haben benachbarte Ketten jeweils nur ein Sauerstoffatom der Oktaederspitze gemeinsam (Eckenverknüpfung). Dieses Verknüpfungsprinzip kann aus der Projektion in die $a \cdot b$ -Ebene erkannt werden (Abb. 18).

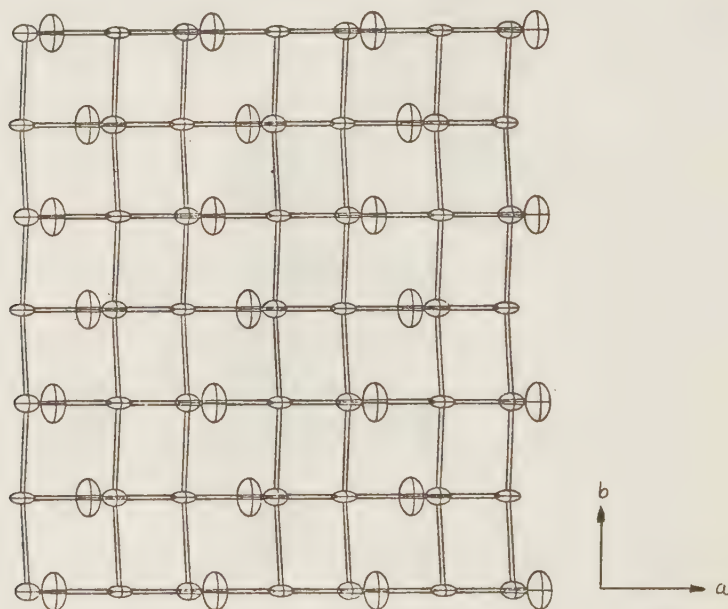


Abb. 18 Projektion in Richtung von (001)

Sehr viel deutlicher ist diese Verknüpfung aus einer räumlichen Darstellung erkennbar (Abb. 19). Für eine Kette in Richtung der a -Achse sind die Oktaederbegrenzungen durch gestrichelte Linien von links nach rechts oben angedeutet. Für eine

Kette in der Richtung der b-Achse sind die Oktaederbegrenzungen durch — — — — — angedeutet und für eine diagonale Kette ist die Oktaederbegrenzung rechts unten punktiert angedeutet.

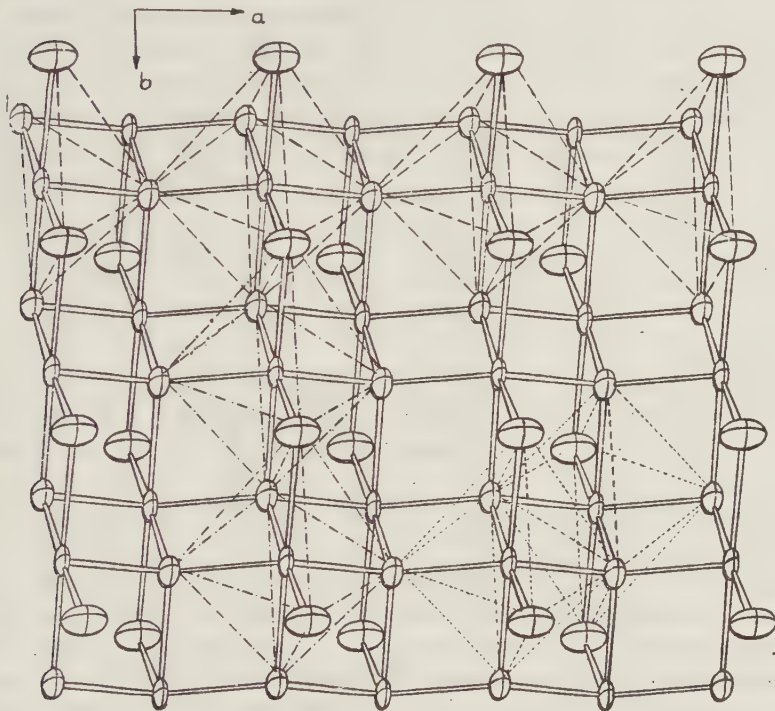


Abb. 19 Sterische Darstellung der Schichten

Die Anordnung der einzelnen Schichten übereinander ist am einfachsten aus der Darstellung der Elementarzelle zu erkennen (Abb. 20). In Richtung der c-Achse liegen aufeinanderfolgende Schichten direkt senkrecht übereinander. Der Schichtzwischenraum ist nach beiden Seiten durch je eine Schicht von Chloratomen begrenzt. Innerhalb der Cl-Schichten bilden die Chloratome eine leicht verzerrte quadratische Packung. Die Verzerrung entspricht dem unterschied in der Länge der a- und b-Achse ($a - b = 43 \text{ pm}$). Chloratome der zweiten Schicht liegen über den Lücken der unteren Chlorschichten.

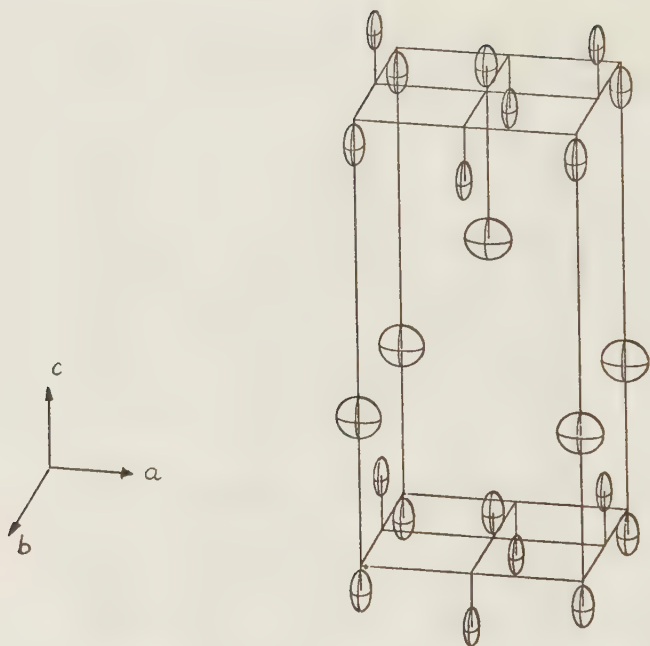
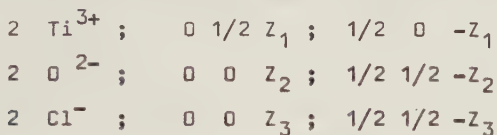


Abb. 20 Atomlagen in der TiOCl -Elementarzelle

Wie in späteren Kapiteln der vorliegenden Arbeit gezeigt wird, unterscheiden sich die isotypen Übergangsmetalloxidchloride von Ti, V, Cr und Fe in ihrer Fähigkeit, Interkalationskomplexe zu bilden, sehr stark. Da in allen Fällen der gleiche Gitterbau vorliegt, erschien es zweckmäßig, Einzelheiten der Strukturen dieser Verbindungen genauer miteinander zu vergleichen. Bei Durchsicht der Literatur stellte sich heraus, daß innerhalb dieser Reihe die Strukturen von MOCl mit $M = \text{V, Cr, Fe}$ sehr genau bestimmt sind (durch Einkristallmessungen und Rechnungen zu einem niedrigen R-Wert verfeinert), daß aber andererseits von TiOCl nur eine Strukturbestimmung unter Verwendung von relativ wenigen Röntgeninterferenzen aus Pulvermessungen vorliegt. Aus diesem Grunde erschien es wünschenswert, die Struktur von TiOCl zu verfeinern.

In der Tabelle 9 sind die Dimensionen der Elementarzelle, die beobachtete Auslöschung und die daraus abgeleitete Raumgruppe zusammengestellt. In der zweiten Spalte sind die von H. Schäfer angegebenen Kristalldaten zum Vergleich mit angeführt. Die Übereinstimmung ist sehr gut. Für die weitere Strukturbestimmung konnten daher die von Schäfer bestimmten Daten unmittelbar in die Rechnung eingesetzt werden. Damit ergibt sich die folgende Verteilung der Atome auf die verschiedenen Punktlagen:



Die Struktur wurde zunächst mit isotropen Temperaturfaktoren und dann mit anisotropen Temperaturfaktoren bis zu einem gewichteten R-Wert von 6,9 % verfeinert.

In der Tabelle 10 sind die Atomkoordinaten und Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren für das TiOCl im Vergleich mit anderen Oxidchloriden zusammengestellt. Ein Vergleich mit den von Schäfer bestimmten Z-Parametern ergibt eine erstaunlich gute Übereinstimmung, vor allem, wenn man berücksichtigt, daß für die Schäfersche Strukturuntersuchung nur 28 Pulverinterferenzen verwendet worden sind. Lediglich der Z-Parameter für die Sauerstoffatome weist eine etwas größere Abweichung auf. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß hier auch bei der eigenen Bestimmung die Fehlergrenze relativ groß ist. Die Bindungslänge und Winkel der verschiedenen Oxidchloride sind in der Tabelle 11 verglichen. In allen Fällen sind die Abstände von Metall- $\text{O}_{(1)}$ länger als diejenigen von Metall- $\text{O}_{(2)}$. Die Unterschiede sind am geringsten beim CrOCl und am größten beim TiOCl . Erstaunlich ist es, daß die Abstände $\text{M}-\text{O}_{(2)}$ für alle vier Oxidchloride innerhalb der Fehlergrenze nahezu konstant sind. Nur der Abstand $\text{M}-\text{O}_{(1)}$ ändert sich mit der Größe der Metallatome. Die Bindungsrichtung $\text{M}-\text{O}_{(1)}$ liegt in Richtung der Diagonale (b-c) und die Bindungsrichtung $\text{M}-\text{O}_{(2)}$ in

Tab.9 Kristalldaten von TiOCl (orthorhombisch)

	Eigene Werte	Werte von Schäfer
Molekulargewicht	99,35	99,35
Gitterdimensionen $a =$ (pm) $b =$ (pm) $c =$ (pm)	379,0 335,7 806,2	379 338 803
Elementarzellen- volumen $V =$ (pm ³)	$102,55 \times 10^6$	$102,87 \times 10^6$
Auslöschung	hk0 mit $h+k=2n$	hk0 mit $h+k=2n$
Raumgruppe	D_{2h}^{13} (Pmmn)	D_{2h}^{13} (Pmmn)
<u>Formeleinheiten</u> Elementarzelle	2	2
Röntgenographische Dichte	3,47	3,21
Experimentelle Dichte	-	3,14 (Methylenjodid Bromoform)
Zahl der vermessenen Interferenzen	795	28
Zahl der symmetrieun- abhängigen Reflexe (N)	412	-
Zahl der variablen Parameter	13	-
Interner R-Wert der Messungen	0,0422	-
Richtigkeitsquotienten $R =$ $R_w =$ $R_G =$	0,081 0,069 0,092	
Verhältnis N/N_p	31,7	-

* Die beobachteten und berechneten Strukturamplituden für TiOCl sind in der Tab.a im Anhang wiedergegeben.

Tab. 10 Atomkoordinaten und Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren für MOCl

Die Temperaturkoeffizienten sind definiert als:

$$\gamma = \exp \left[-2\pi^2 (u_1^2 h^2 a^{*2} + u_2^2 k^2 b^{*2} + u_3^2 l^2 c^{*2} + 2 u_1 h k a^* b^* + 2 u_1 l h a^* c^* + 2 u_2 k l b^* c^*) \right]$$

Atom	x/a	y/b	z/c	u_{11}	u_{22}	u_{33}	u_{23}	u_{13}	u_{12}
Ti	0	1/2	0,1192 (2) 0,1220*	0,0022 (4)	0,0106 (5)	0,0185 (6)	0	0	0
O	0	0	0,9441 (8) 0,9350*	0,0048 (18)	0,0102 (19)	0,0213 (25)	0	0	0
Cl	0	0	0,3316 (3) 0,3200*	0,0240 (10)	0,0100 (7)	0,0211 (18)	0	0	0
V	0	1/2	0,1148 (4)	0,009 (1)	0,006 (1)	0,0012 (1)	0	0	0
O	0	0	0,9542(15)	0,001 (3)	0,006 (1)	0,018 (4)	0	0	0
Cl	0	0	0,3279 (5)	0,023 (2)	0,006 (4)	0,014 (1)	0	0	0
Cr	0	1/2	0,109	-	-	-	-	-	-
O	0	0	0,960	-	-	-	-	-	-
Cl	0	0	0,327	-	-	-	-	-	-
Fe	0	1/2	0,11568(13)	0,00791 (35)	0,00362 (11)	0,02481 (64)	0	0	0
O	0	0	0,95168(61)	0,01113(189)	0,00293 (46)	0,02432(324)	0	0	0
Cl	0	0	0,33003 (224)	0,03646(105)	0,00392 (17)	0,02403(119)	0	0	0

* Daten von H. Schäfer

Tab. 11 Vergleich der Gitterdimensionen, der Bindungslängen und der Valenzwinkel von MOCl mit M = Ti, V, Cr und Fe

MOCl	TiOCl	VOCl(32)	CrOCl(33)	FeOCl(34)
1. Gitterdimensionen (pm)				
a =	379,0	378,0	388,0	378,0
b =	335,7	330,0	320,0	330,2
c =	806,2	791,0	772,0	791,7
2. Abstände innerhalb eines Oktaeders (pm)				
M-O(1) {2x}	219,3 ± 0,4	208,2 ± 0,8	201,0	210,0 ± 1,0
M-O(2) {2x}	196,2 ± 0,0	196,7 ± 0,4	197,0	196,4 ± 0,8
M-Cl(1) {2x}	239,8 ± 0,2	235,9 ± 0,5	232,0	236,8 ± 0,7
(M-Cl)/(M-O) gemittelt 1,154		1,165	1,166	1,165
3. Kantenlänge eines Oktaeders (pm)				
O(1)-O(1) {1x}	335,6 ± 0,5	330,0 ± 0,5	320,0	330,2 ± 0,5
O(1)-O(2) {4x}	268,7 ± 0,4	261,1 ± 0,5	251,0	262,4 ± 1,1
O(1)-Cl(1) {2x}	312,4 ± 0,7	295,6 ± 1,3	283,0	299,5 ± 1,7
O(2)-Cl(1) {4x}	336,9 ± 0,0	335,8	335,0	335,7 ± 1,2
Cl(1)-Cl(1) {1x}	335,6 ± 0,5	330,0 ± 0,5	320,0	330,2 ± 0,5
4. Abstände in der pseudokubatischen Pyramide mit benachbarten Schichten (pm)				
M(1)-M(1)	335,6 ± 0,5	330,0 ± 0,5	320,0	330,2 ± 0,5
M(1)-M(2)	317,8 ± 0,2	309,7 ± 0,3	304,0	310,7 ± 0,8
Cl(1)-Cl(2)	371,2 ± 0,2	370,2 ± 0,6	388,0	368,0 ± 0,6
5. Bindungswinkel				
O(1)-M(1)-O(1)	99,86	104,8 ± 0,4	105,5 ± 0,0	103,64 ± 0,66
O(1)-M(1)-Cl(1)	85,7 ± 0,1	83,2 ± 0,3	83,6 ± 0,5	83,97 ± 0,43
O(1)-M(1)-O(2)	85,7 ± 0,1	83,2 ± 0,3	83,6 ± 0,5	83,97 ± 0,43
Cl(1)-M(1)-Cl(1)	88,8 ± 0,0	88,8 ± 0,2	87,2 ± 0,1	88,42 ± 0,35
O(2)-M(1)-O(2)	149,96	147,8 ± 0,5	159,98	148,48 ± 0,88
O(1)-M(1)-O(2)	174,50	172,00	170,80	172,39 ± 0,30

Richtung der a-Achse. Die Abstände M-Cl sind deutlich länger als die Abstände M-O₍₁₎. Sie steigen wie die M-O₍₁₎-Abstände von Cr³⁺ zum V³⁺, zum Fe³⁺ und zum Ti³⁺ hin an. Das Verhältnis (M-Cl) zu gemittelten (M-O)_m ist wieder sehr wenig unterschiedlich. Diese Tatsache geht besonders deutlich aus der Abb. 21 hervor.

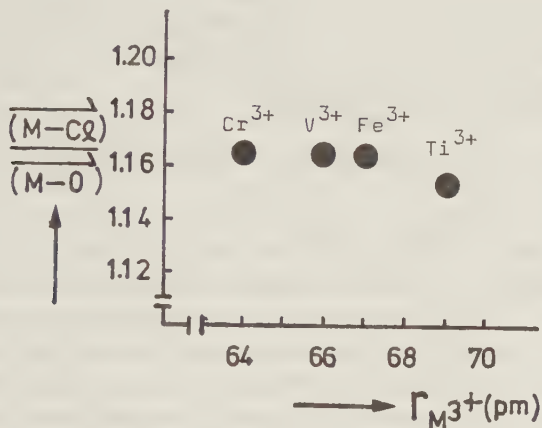


Abb. 21 Ionenradiusabhängigkeit des Verhältnisses $\frac{(M-Cl)}{(M-O)_m}$

Bei den M-Cl-Abständen fällt auf, daß sie in allen Fällen kürzer sind als in den entsprechenden Halogeniden MCl_3 (35). Der Unterschied ist bei der Fe-Verbindung am geringsten.

M-Cl-Abstände (pm):

TiOCl : 240	VOCl : 236	FeOCl : 237
TiCl ₃ : 247	VCl ₃ : 245	FeCl ₃ : 238

Die Verzerrung der MOCl₃-Oktaeder läßt sich besonders deutlich an den Kantenlängen der Oktaeder erkennen. Die viermal auftretenden Kanten O₍₁₎-O₍₂₎ sind in allen Fällen am kürzesten, während die Kante O₍₁₎-O₍₁₎ ebenso lang ist wie die Kante Cl₍₁₎-Cl₍₁₎ und nur wenig kürzer als die viermal auftretenden

Kanten $O(2)-Cl(1)$ ($\Delta O(1)-O(1)$ bzw. $Cl(1)-Cl(1)$ und $O(2)-Cl(1)$) = 0,4 % $TiOCl$, 1,8 % $VOCl$, 4,7 % $FeOCl$ und 1,7 % $CrOCl$). Die Winkel innerhalb eines Oktaeders weichen für die in der b.c-Ebene liegenden Atome $O(1)$, M und $Cl(1)$ um maximal $9,86^\circ$ von 90° ab.

Der Winkel zwischen den jeweils trans-ständigen Liganden und dem zentralen M-Atom beträgt $149,96^\circ$ für $TiOCl$, $147,8 \pm 0,5^\circ$ für $VOCl$, $159,98^\circ$ für $CrOCl$ und $148,48 \pm 0,88^\circ$ für $FeOCl$. In idealen Oktaedern wären diese Winkel 180° .

Die Abstände $Cl-Cl$ zwischen benachbarten Schichten steigen in der Reihenfolge



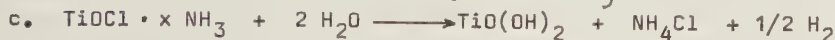
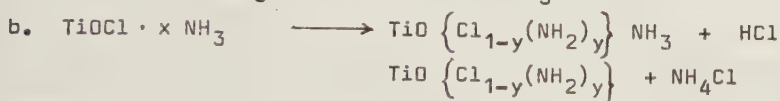
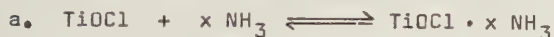
Wenn man diese Abstände als grobes Maß für die Wechselwirkung zwischen benachbarten Schichten ansieht, müßte man daraus folgen, daß die Leichtigkeit, mit der Intercalationskomplexe gebildet werden, in der gleichen Reihenfolge zunimmt. Dies stimmt annähernd für $FeOCl$, $VOCl$ und $TiOCl$. $CrOCl$ fällt dagegen heraus. Die Reaktivität des $CrOCl$ ist wesentlich geringer als die der übrigen Oxidhalogenide. Für die Reaktivität müssen daher noch andere Faktoren wichtig sein. Einer davon könnte in der Abweichung von der idealen Stöchiometrie liegen. Fe, V und Ti können wahrscheinlich leichter in anderen Oxidationsstufen als +3 eingebaut werden als Cr.

2. Einlagerungsverbindungen der Übergangsmetalloxydchloride (MOCl) mit M = Ti, V, Cr und Fe

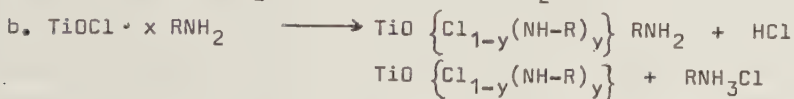
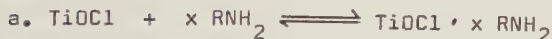
2.1. Titan(III)oxydchlorid-Einlagerungsverbindungen

Zur Herstellung von Intercalationskomplexen kann man das feste Wirtsgitter mit den Gastmolekülen entweder in der Gasphase, in reiner flüssiger Form oder in Lösung umsetzen. Die Einlagerung aus Lösungen bietet dabei häufig Vorteile, wenn nicht eine Zersetzungsreaktion mit dem Lösungsmittel überlagert ist. Die Frage der Beständigkeit des Wirtsgitters ist daher sehr wichtig. Um die Beständigkeit des TiOCl gegen Luft und Wasser zu prüfen, wurden die TiOCl-Kristalle ca. 3 Tage lang unter Wasser bzw. an der Luft liegen gelassen und danach röntgenographisch untersucht. Sie wurden auch unter verschiedenen polaren organischen und anorganischen Flüssigkeiten behandelt. Über die Ergebnisse orientiert die Tab. 12.

Ammoniak und n-Butylamin lagert sich zwischen die Schichten ein. Beim Kontakt mit Einkriställchen im Lindemannglaskapillar setzt die Reaktion in wenigen Minuten um den gesamten Kristallumfang ein. Nach ca. 2 Stunden hat sich die Farbe von Dunkelbraun zu Silberweiß geändert. Dies deutet darauf hin, daß neben einer Einlagerung zwischen die Schichten (a) auch eine Kondensationsreaktion (b) und eventuell die oxidative Zersetzungsreaktion (c) auftritt:



bzw.

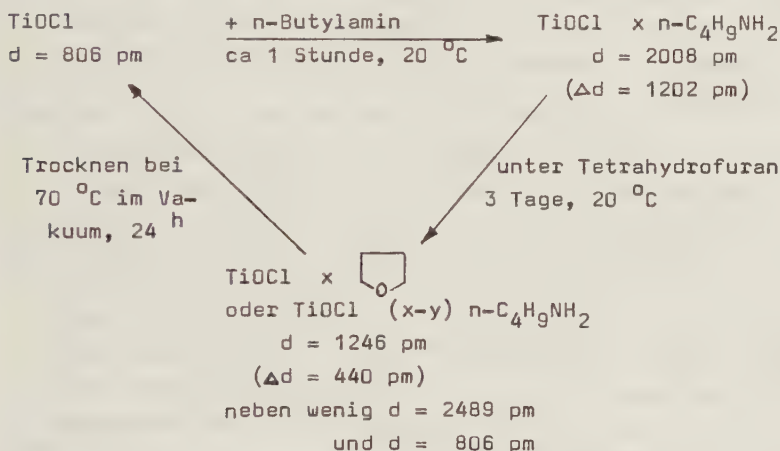


Tab. 12 Die Beständigkeit von TiOCl

Verwendete Flüssigkeiten	Reaktionsbedingungen		Ergebnisse, Bemerkungen
	Zeit (Stunden)	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	
Cyclohexan	1	25	keine Reaktion
	72	25	keine Reaktion
Wasser	1	25	keine sichtbare Reaktion
	72	25	
	480	25	
Luft	1	25	keine Reaktion
	72	25	keine Reaktion
	480	25	keine Reaktion
Pyridin	72	25	keine Reaktion
Dimethylsulfoxid	72	25	keine Reaktion
Ammoniak (konz.)	1/6	25	Komplex-Bildung (Schichtabstand um 306 pm erhöht) Zersetzung (Farbänderung)
	2	25	
	72	25	
n-Butylamin	1/6	25	Komplex-Bildung (Schichtabstand 1202 pm erhöht) Zersetzung (Farbänderung)
	1	25	
	2	25	
	72	25	
Hydrazinhydrat	1	25	zunächst Interkalation, dann rasche Zersetzung
Tetrahydrofuran	1	25	keine Reaktion
	48	25	keine Reaktion
n-Decanol	1	65	keine Reaktion
Caprinsäurenitril	1	65	keine Reaktion
Caprinsäure	1	65	keine Reaktion

Die Reaktion (c) mit NH_3 wurde bereits von H. Schäfer beschrieben.

Zur Prüfung auf Reversibilität wurde TiOCl mit wasserfreiem Butylamin umgesetzt, das Reaktionsprodukt mit Tetrahydrofuran (THF) extrahiert, und der Rückstand bei 65°C im Vakuum getrocknet nach dem Schema:



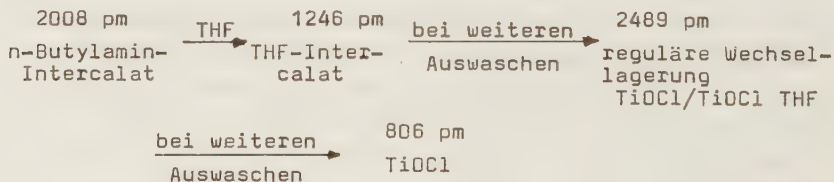
Die Untersuchung wurde sowohl mit einzelnen Kriställchen, als auch mit Pulvern durchgeführt. Mit n-Butylamin erhöht sich der d-Wert um 1202 pm auf 2008 pm. Beim Extrahieren mit THF erniedrigt er sich um 762 pm auf 1246 pm. Er erreicht aber nicht den Ausgangswert, sondern bleibt um 440 pm höher. Ob dabei das Amin nach

$\text{TiOCl} \cdot x \text{ n-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2 + y \begin{array}{c} \square \\ \text{O} \end{array} = \text{TiOCl} \cdot y \begin{array}{c} \square \\ \text{O} \end{array} + x \text{ n-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$
 durch THF verdrängt wird, oder das Amin zunächst nur partiell ausgewaschen wird, ist offen. Die Schichtabstandserhöhung gegenüber der Ausgangsverbindung wäre sowohl mit einer THE-Monoschicht, als auch mit einer flachliegenden Monoschicht von n-Butylamin vereinbar. Bei der THF-Behandlung tritt aber auch noch eine zweite Phase mit einem d-Wert von 2489 pm auf, also um 481 pm höher als im n-Butylamin-Intercalat. Ihre Intensität ist wesentlich schwächer als die der (001)-Serie mit $d_{(001)} =$

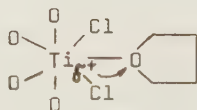
1246 pm. Noch geringer ist der Anteil, bei dem alle eingelagerten Moleküle aus dem Schichtzwischenraum extrahiert sind ($d = 806$ pm).

Nach dem Abziehen der flüchtigen Komponenten im Vakuum (ca. 10^{-3} Torr) bei 70°C erhält die Probe wieder den einheitlichen Abstand der Ausgangsverbindung von 806 pm. In dem beschriebenen Zyklus bleibt der Einkristallcharakter bis zur Extraktion mit THF erhalten. Beim Erhitzen im Vakuum zerfallen die Kristalle in kleinere Splitter, die nur noch Pulverdiagramme liefern.

Die Frage, ob die Kristallitgröße einen Einfluß auf die beobachteten Schichtaufweitungen hat, ist noch offen. Beim Durchlaufen des Zyklus mit Pulverpräparaten lieferte die $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ -Behandlung etwas höhere d -Werte (2274 pm). Der Abstand von 2489 pm ist am einfachsten mit einer höheren Einlagerungsstufe zu deuten, z.B. mit $1/2$ ($806 + 806 + 806 + 1246 + 1246$). Daß eine solche Auswaschungsstufe auftritt, liegt sehr nahe, denn man findet gleichzeitig auch einen Schichtabstand von 806 pm was der völlig ausgewaschenen Probe entspricht. Die Auswaschungsfolge mit THF wäre demnach:



Der THF TiOCl-Komplex zeigt deutliche Gelbfärbung im Gegensatz zu TiOCl (Dunkelbraun) oder Butylamin TiOCl (Rotbraun). Die Gelbfärbung könnte mit der Lewis-Säure - Lewis-Base-Wechselwirkung



des Ti^{3+} mit dem THF-Sauerstoff zusammenhängen.

Eine direkte Einlagerung von THF in TiOCl gelingt nicht (vgl. Tab. 12). Im vorliegenden Fall handelt es sich aber um eine Verdrängungsreaktion des Butylamins: Die Verdrängungsreaktion gelingt ähnlich wie die Darstellung von Intercalaten durch das "Propping Open"-Verfahren auch in Fällen, in denen die direkte Reaktion negativ ist. Aus dem THF- TiOCl -Komplex bildet sich beim Trocknen im Vakuum der Schichtabstand des ursprünglichen TiOCl zurück. Zur völligen Zersetzung von Amin-komplexen sind energiereichere Behandlungen nötig.

Mit Hydrazinhydrat verläuft die Reaktion sehr stürmisch. Es bildet sich ein Komplex des Schichtabstandes von ca. 1119 pm ($d = 313$ pm). Dabei sind die Röntgeninterferenzen verbreitert und die ursprünglichen (hko)-Reflexe kaum noch zu beobachten. Das bedeutet, daß das TiOCl -Wirtsgitter langsam zerstört wird. Ein Vergleich der Schichtaufweitung durch Hydrazinhydrat bei TiOCl , Kaolinit, TiS_2 , NbS_2 und NbSe_2 zeigt, daß die Absolutbeträge bei FeOCl , Kaolinit und NbSe_2 sehr ähnlich sind. Man kann daraus schließen, daß auch die Struktur im Schichtzwischenraum ähnlich ist (36-37).

Wirtsgitter	TiOCl	Kaolinit	TiS_2	NbS_2	NbSe_2
Schichtabstände (pm)	1119	1042	960	884	956
Schichtaufweitung (pm)	313	322	389	289	329

2.1.1. TiOCl n-Alkylamin-Intercalationskomplexe (38)

Zur Herstellung von TiOCl -n-Alkylamin-Intercalationskomplexen wurden TiOCl -Kriställchen direkt mit einem großen Überschuß von n-Alkylamin behandelt und röntgenographisch kontrolliert. Wegen der Empfindlichkeit des Wirtsgitters wurden die Reaktionsbedingungen unter Berücksichtigung früherer Erfahrungen nach "Trial and Error" bestimmt. Danach wurde die Reaktionsdauer immer auf weniger als 2 Stunden beschränkt. Reaktionszeit und -temperatur sind abhängig von der Kettenlänge des einzuführenden Amins. Um die Reproduzierbarkeit zu prüfen,

wurden einige Einlagerungsreaktionen mit längeren Reaktionszeiten durchgeführt.

Die Schichtabstände der erhaltenen Präparate wurden röntgenographisch bestimmt. Die Interferenzen der (001)-Serien sind scharf und lassen sich gut auswerten, weil in diesen Komplexen der Einkristallcharakter erhalten bleibt.

Die beobachteten Schichtabstände der TiOCl -n-Alkylaminverbindungen sind in Abhängigkeit von der Zahl n_C der Kohlenstoffatome in der Alkylkette des Amins in Abb. 22 aufgetragen.

Der Vollständigkeit halber ist dabei über der C-Atomzahl null der gemessene Schichtabstand des NH_3 - TiOCl -Intercalates aufgetragen. Für die längerkettigen n-Alkylamine ($n_C \geq 10$) steigt der Schichtabstand mit steigender Kettenlänge und im Mittel linear an. Die Extrapolation dieser Gerade auf die C-Atomzahl null führt zu dem experimentell beobachteten Wert für die NH_3 - TiOCl -Verbindung. Im Bereich $n_C = 3$ bis 9 sind die beobachteten Werte etwas höher als durch die Extrapolationsgerade gefordert. Die Abweichung in diesem Bereich ist umso größer, je kürzer die Alkylkette ist.

Der Schichtabstand in der Ausgangsverbindung beträgt 806 pm. Mit Ammoniak erhöht er sich um 306 pm auf 1112 pm. Für die eingelagerte Ammoniaksschicht steht damit ein Reaktionsraum von ca. 318 pm Höhe zur Verfügung.

Wirtsgitter	TiOCl	Kaolinit	TiS_2	NbS_2	NbSe_2
Schichtabstände (pm)	1112	1028*	886*	898*	921*
Schichtaufweitung (pm)	306	310	315	302	332

* = bei $p\text{NH}_3 = 20 \text{ bar}(39)$

* (40)

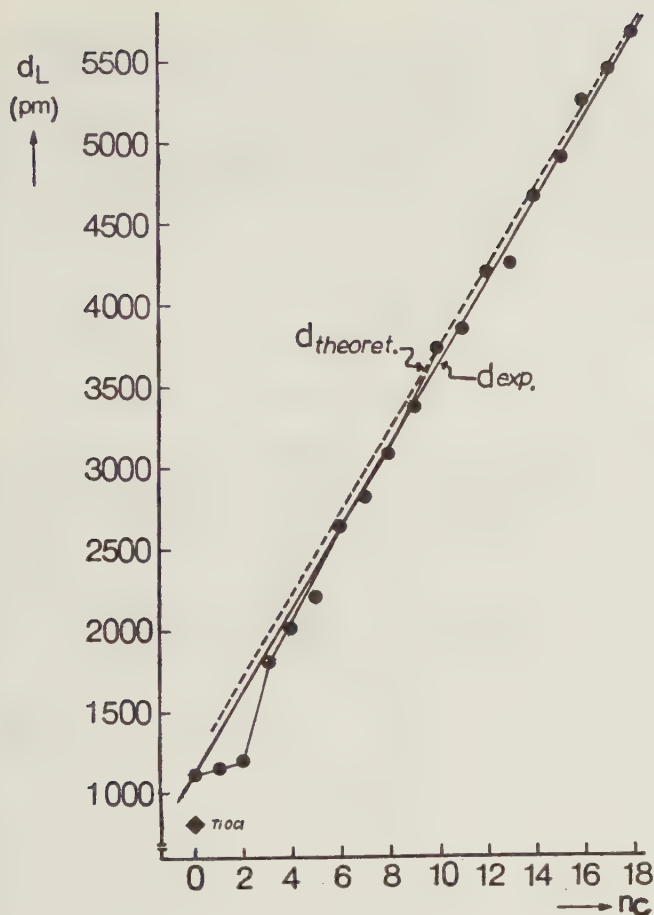


Abb. 22 Abhängigkeit des Schichtabstandes der $TiOCl \cdot n$ -Alkylaminverbindungen von der Zahl der Kohlenstoffatome in der Alkylkette des Amins

Bei den Amineinlagerungsverbindungen fallen die Methyl- und Ethylverbindungen aus der Reihe der übrigen Verbindungen heraus. Der Schichtabstand ist ähnlich wie in der NH_3 -Verbindung. Diese Moleküle müssen daher flach zwischen den $TiOCl$ -Schichten liegen. Die Schichtaufweitung um 340 bzw. 380 pm entspricht dem kleinsten Van der Waalschen Durchmesser von Methyl- bzw. Ethylgruppen.

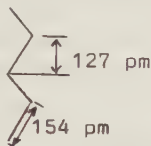
Tab. 13 Einlagerungsverbindungen von TiOCl mit n-Alkylamin

n-Alkyl-amin	beobachtete Anzahl der (001) Interferenzen	Schichtabstand d_L (pm)	Schichtaufweitg. Δd (pm)	Theoretischer Schichtabstand	$d_{\text{exp.}} - d_{\text{theor.}}$ (pm)	Reaktionsbedingungen Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Zeit (Std)
TiOCl only $\text{NH}_3\text{conc.}$	1	806 1112	306	-	-	25	1 2/3
CH_3NH_2	1	1148	342	1456	- 308	25	1 1/2
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	1	1187	381	1709	- 522	25	1 1/2
$\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$	3	1788	982	1962	- 174	25	1
$\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$	3	2008	1202	2215	- 207	25	1
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_2$	3	2182	1376	2468	- 268	25	1
$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_2$	3	2639	1833	2721	- 82	25	1
$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NH}_2$	3	2811	2005	2974	- 163	25	1
$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_2$	4	3069	2263	3227	- 158	25	1
$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{NH}_2$	4	3367	2561	3480	- 113	25	1
$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_2$	3	3721	2915	3733	- 12	25	1 1/2
$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{NH}_2$	4	3844	3038	3986	- 142	70	1 1/2
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2$	5	4217	3411	4239	- 22	70	1 1/2
$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{NH}_2$	3	4250	3444	4492	- 242	70	1 1/2
$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{NH}_2$	6	4675	3869	4745	- 70	70	1 1/2
$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{NH}_2$	3	4908	4102	4998	- 90	70	1 1/2
$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NH}_2$	4	5278	4472	5251	+ 27	70	1 1/2
$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{NH}_2$	3	5458	4652	5504	- 46	70	1 1/2
$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NH}_2$	5	5692	4886	5757	- 65	70	1 1/2

Im weitgehend linearen Bereich der Schichtabstände von Interkalaten mit längererkettigen Aminen ist gelegentlich ein leichtes Alternieren des Abstandes beim Übergang von gerader zu ungerader, bzw. von ungerader zu gerader Kohlenstoffatom-

zahl angedeutet. Die mittlere Zunahme des Schichtabstandes von Hexyl- bis Octadecylamin beträgt 254 pm.

Wenn die Aminmoleküle in einer monomolekularen Schicht mit ihrer Längsachse senkrecht zu den Schichten eingelagert wären, könnte der Abstand maximal um 127 pm pro Kohlenstoffatom zunehmen.



Der gemessene Wert zeigt also, daß genau bimolekulare Schichten ($254 \text{ pm} = 127 \times 2$) vorliegen. Wenn man die mittlere Steigung von C_6 bis zum C_{18} -Amin berechnet, so ergibt sich ziemlich genau der theoretische Wert für bimolekulare Schichten mit senkrecht zu den $TiOCl$ -Schichten stehenden Alkylketten in all-trans-Konformation. Eine Berechnung der theoretischen Schichtabstände von n -Alkylamin-Einlagerungsverbindungen mit senkrecht stehenden n -Alkylketten in all-trans-Konformation kann nach folgender Formel erfolgen:

$$d_L (\text{theor.}) = d_0 + 2 \left\{ 126,5 (n_C - 1) + 150 + 125 + 170 - 120 \right\}$$

Dabei bedeutet d_L den Schichtabstand nach Einlagerung eines n -Alkylamins mit n_C Kohlenstoffatomen, d_0 die Schichtdicke im reinen Wirtsgitter. Der Ausdruck in eckiger Klammer entspricht der Länge des gestreckten Aminmoleküls und ist mit dem Faktor 2 zu multiplizieren, wenn Doppelschichten der Gastmoleküle vorliegen. Beim Einsetzen der Einzelbeträge muß man mehrere Annahmen machen, vor allem über den Wirkungsradius der endständigen Gruppen und die Eintauchtiefe. Die der Schicht aufsitzende $-NH_2$ -Gruppe kann entsprechend der Abb. 23 bis zu 120 pm in die Cl -Schicht eintauchen. Die Methylgruppen an den Kettenenden können in Bilayeranordnungen entweder senkrecht übereinander liegen oder ineinander nach dem Muster einer Kugelpackung verzahnt sein. Im einzelnen habe ich verwendet:

Im einzelnen habe ich verwendet:

126,5 pm = Länge der Projektion einer C-C-Bindung auf die Längsachse einer Alkylkette

n_C = C-Atomzahl des n-Alkylamins

150 pm = Van der Waals-Radius der Aminogruppe

125 pm = die Projektion des C-N-Abstandes auf die Längsachse

170 bis 190 pm = Van der Waals-Radius der endständigen CH_3 -Gruppe

- 120 bis 140 pm = die beiden Eintauch- bzw. Verzahnungstiefen

Für die Eintauchmöglichkeit gelten nachfolgende Überlegungen. Die Anordnung der Cl-Atome in der a b-Ebene einer Schicht ist in der Abb. 23 dargestellt. Endständige NH_2 - oder CH_3 -Gruppen könnten in die Lücke eintauchen. Die Eintauchtiefe läßt sich bei NH_2 -Gruppen zu ca. 120 pm abschätzen. Für Methylgruppen wäre sie etwas geringer.

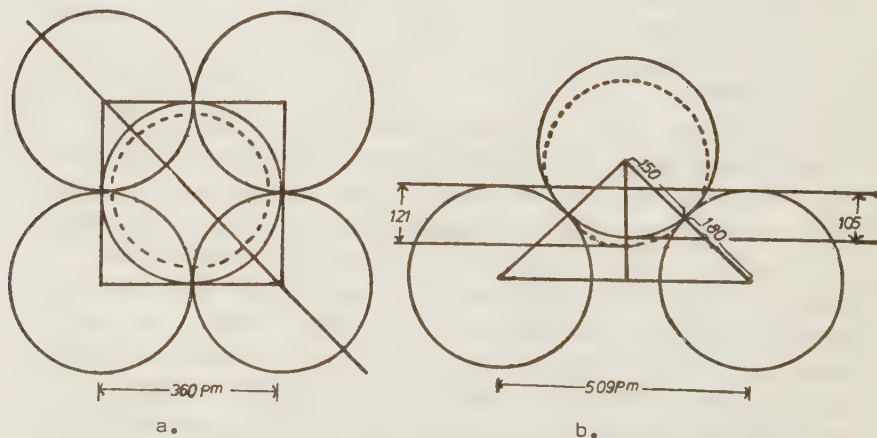


Abb. 23 Eintauchmöglichkeit endständiger Gruppen in die Cl-Schicht

a. Anordnung der Cl-Atome innerhalb einer Cl-Schicht. Die eintauchende Endgruppe ist senkrecht über dem Schwerpunkt der Cl_4 -Gruppe angeordnet

b. Schnitt durch die Cl-Schicht mit eintauschender Endgruppe

----- = NH_2 -Endgruppe

————— = CH_3 -Endgruppe

Ein Vergleich der so berechneten d-Werte mit den beobachteten (Tab. 13) zeigt, daß die Übereinstimmung für Verbindungen mit $n_C \geq 10$ sehr gut ist. Für kürzere Ketten sind die berechneten Werte zu groß. Für $3 \leq n_C \leq 8$ liegt die Differenz bei ca. 178 pm. Für $n_C = 2$ und 3 ist die Diskrepanz sehr viel größer, was mit der Annahme übereinstimmt, daß hier die Kette flach und parallel zur Schicht liegt.

Eine Änderung in der Anordnung mit steigender Alkylkettenlänge ist früher schon für die Alkylamin- TiS_2 -Intercalate beschrieben worden (41). Zwischen der Lewisbasengruppe $-\text{NH}_2$ und der Schicht besteht eine Wechselwirkung, die zur Einlagerung führt. Mit kurzen Alkylketten dominiert diese Wechselwirkung. Sie kann optimal werden, wenn das freie Elektronenpaar in Richtung der Schicht zeigt. Bei all-trans-Konformation steht dann die folgende Alkylkette mit ca. 56° darüber. Es wird jedoch von der Waalschen Energie zwischen den Ketten gewonnen, wenn sich diese senkrecht stellen. Von einer Mindestkettenlänge an überwiegt offensichtlich dieser Einfluß.

Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände von Alkylamin- TiOCl -Intercalationskomplexen

Die Schichtabstände sind bei verschiedenen Präparationen nicht immer sauber reproduzierbar, vor allem dann, wenn die Alkylkette mehr als 10 Kohlenstoffatome enthält. Dies hängt offensichtlich damit zusammen, daß die Schichtabstände temperaturabhängig sind und daß metastabile Abstände beim raschen Abkühlen eingefroren werden können. Daher wurde die Temperaturabhängigkeit genauer untersucht.

In der Abb. 24 wurden die Abstände des Dodecylamin Titan(III)-oxidchlorids als Funktion der Temperatur aufgetragen. Die $\blacktriangleright$ -Punkte bezeichnen Meßpunkte beim Aufheizen, die $\blacktriangleleft$ -Punkte beim langsamen Abkühlen.

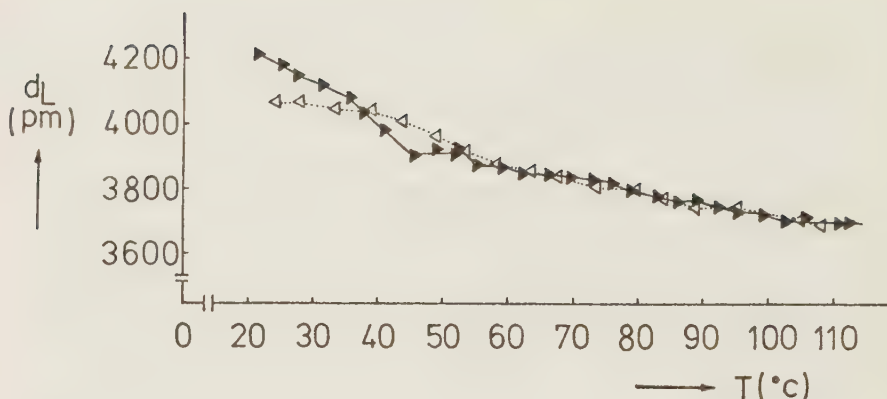


Abb. 24 Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes des $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2$ TiOCl -Komplexes

Im großen und ganzen sind die Werte reproduzierbar. Im Bereich unter ca. 50 °C macht sich allerdings eine leichte Hysterese bemerkbar. Die Situation ist ganz ähnlich bei der Verbindung mit n-Tetradecylamin, die in der Abb. 25 gezeigt wird. Die Schichtabstände sind hier beim Abkühlen gut reproduzierbar, aber wie bei dem $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2$ TiOCl -Komplex traten kleine Hysterese um ca. 45 und 90 °C auf.

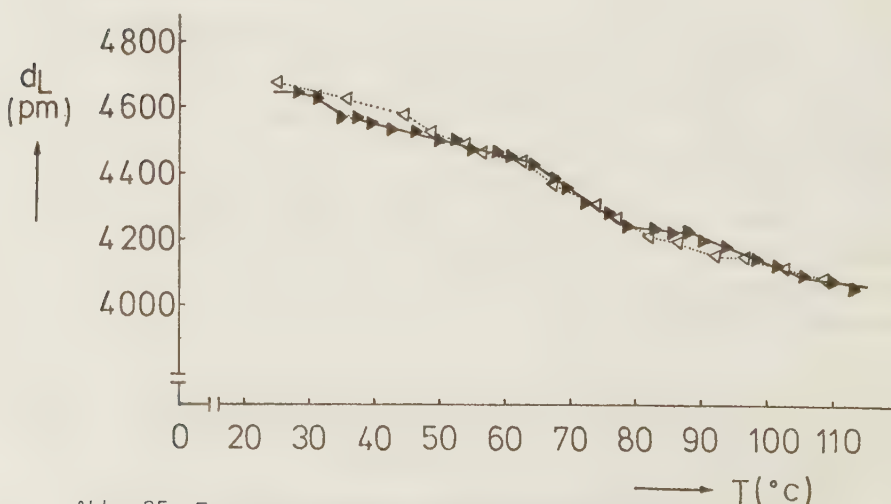


Abb. 25 Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes des $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{NH}_2$ TiOCl -Komplexes

Im Fall der Einlagerungsverbindung von n-Hexadecylamin - TiOCl verlaufen die Abstandsänderungen in Stufen beim Aufheizen und auch beim Abkühlen. (Abb. 26). Die Übergänge sind allerdings nicht immer scharf. Der erste liegt bei etwa 36°C , weitere bei 45 , 52 , 72 und 106°C . Im Gegensatz zu den Umwandlungen bei den Alkylamin- NbS_2 oder Alkylamin- TaS_2 -Verbindungen sind hier keine sehr scharfen Sprünge zu beobachten.

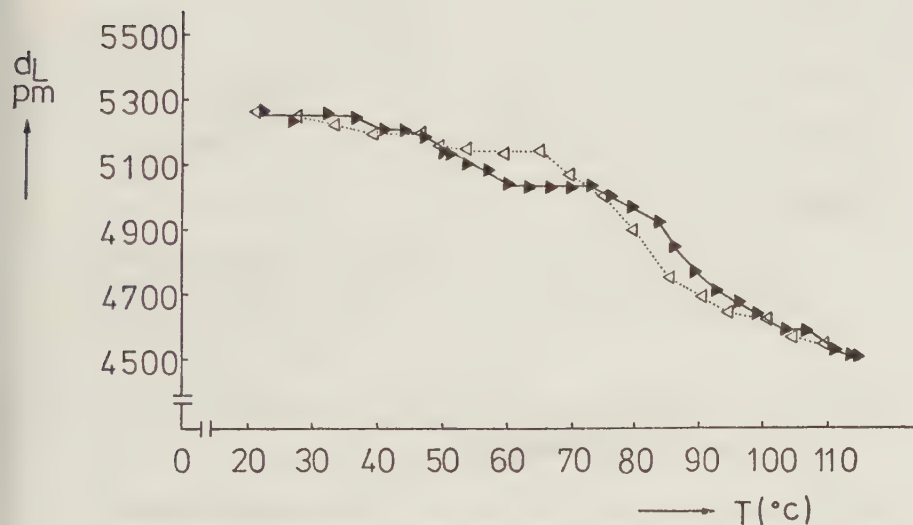


Abb. 26 Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes des $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NH}_2\text{-TiOCl}$ -Komplexes

Die Stufen erinnern an das Verhalten von Alkynol- bzw. Alkylamin-Schichtsilicatkomplexe. Dort beruhen die Stufen auf reversiblen Konformationsänderungen der Alkylketten.



Anscheinend können solche Umwandlungen auch in den TiOCl -Intercalationskomplexen auftreten.

Im Octadecylaminkomplex, der in der Abb. 27 gezeigt wird, finden sich ebenfalls ähnliche Stufen.

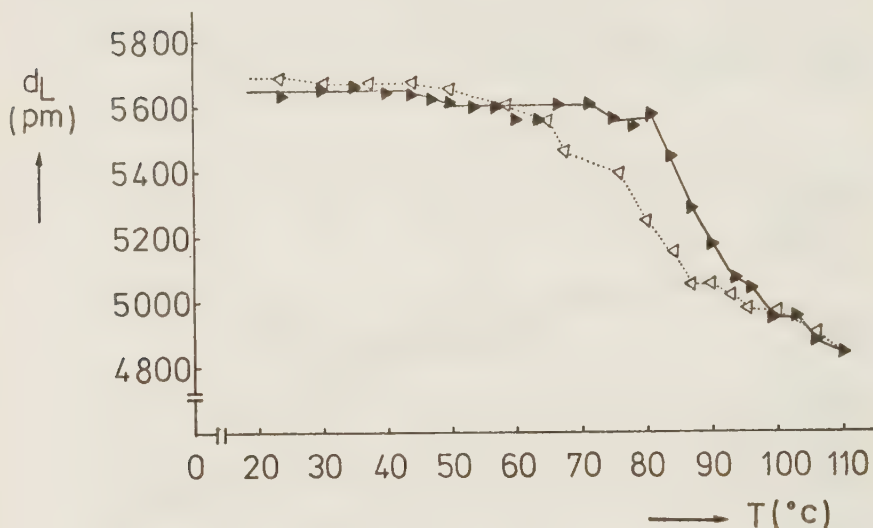


Abb. 27 Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes des $C_{18}H_{37}NH_2$ -TiOCl-Komplexes

Oberhalb einer Temperatur von ca. $72^\circ C$ erfolgt einigermaßen rasch die Umwandlung in eine Hochtemperaturmodifikation, wobei der Schichtabstand von 5660 pm auf 4850 pm absinkt. Beim Abkühlen bleiben die Schichtabstände zunächst niedriger. Erst bei ca. $55^\circ C$ werden wieder die gleichen Werte wie in der Aufheizkurve erreicht.

Zum Vergleich sind in der Abb. 28 jeweils die im Temperaturbereich von 20 bis $110^\circ C$ auftretenden höchsten und niedrigsten d-Werte über der C-Atomzahl aufgezeichnet. Es ergeben sich für Amine mit 12 und mehr C-Atomen in der Alkylkette zwei Geraden mit unterschiedlicher Steigung. Die mittlere Steigung der Kurve für die kleinsten Abstände beträgt 192 pm/CH_2 -Gruppe, die für die höchsten Schichtabstände 246 pm/CH_2 -Gruppe. In beiden Fällen muß man wieder bimolekulare Schichten annehmen.

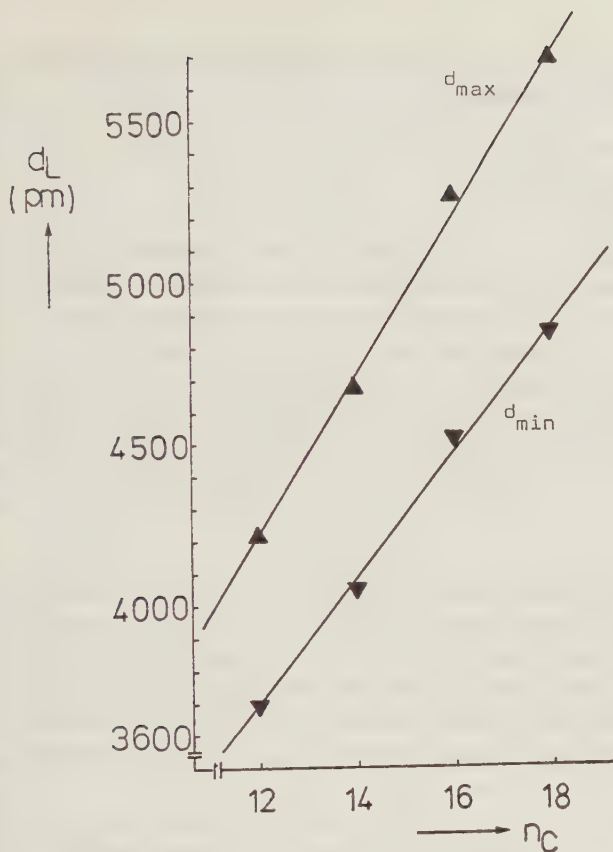


Abb. 28 Zwischen 20 und 110 °C gemessene höchste ($\blacktriangle$) und niedrigste ($\blacktriangledown$) Schichtabstände der Alkylamin-TiOCl-Intercalate als Funktion der Alkylkettenlänge (n_C)

Die Steigung von 246 pm/ CH_2 -Gruppe entspricht annähernd senkrecht stehenden Alkylketten (Neigungswinkel = 76,5 °). Nimmt man den Mittelwert der Komplexe von n-Hexylamin bis Octadecylamin, so ergab sich 254 pm/ CH_2 -Gruppe, was genau den theoretischen Wert entspricht. Darauf wurde bereits Seite 65 hingewiesen. Bei der Steigung von 192 pm/ CH_2 -Gruppe müssen die Alkylketten gegen die Schicht geneigt sein oder sie müssen eine der Kettenlänge proportionale Anzahl von Defekten einbauen.

Für den Fall geneigter Ketten errechnet sich der Neigungswinkel α nach der Gleichung(42)

$$(2 \cdot 127) \cdot \sin \alpha = \Delta d_L / \Delta n_C$$

Daraus ergibt sich $\alpha = 49,2^\circ$.

Die Extrapolation der beiden Geraden auf die C-Atomzahl $n_C = 0$ liefert für hypothetische Ammoniak-Intercalate 1267 pm (aus den höchsten Werten) bzw. 1387 pm (aus den niedrigsten Werten). Der für $\text{TiOCl} \cdot \text{NH}_3$ gemessene Abstand beträgt 1112 pm. Er muß kleiner sein als der extrapolierte Wert, weil in der NH_3 -Verbindung nur 1 NH_3 -Schicht, bei der Extrapolation dagegen auf ein System mit 2 NH_3 -Schichten extrapoliert wird. Dazu kommt noch der Van der Waals-Abstand der Methylengruppen.

Aus der Volumenzunahme bei der Intercalation und den Molekülvolumen der eingelagerten Moleküle ergibt sich für die Formel $\text{TiOCl} \cdot a \text{ n-C}_{x\text{H}_{2x+1}\text{NH}_2}$ ein Wert $a = 0,58 \pm 0,02$ für die aminreichsten Phasen (Tab. 14). Für die Phasen mit den kleinsten Schichtabständen erhält man in gleicher Weise $a = 0,47 \pm 0,03$. Dabei ist in beiden Fällen vorausgesetzt, daß die eingelagerten Aminmoleküle ähnlich dicht gepackt sind wie in den reinen Aminen bei 20°C .

Tab. 14 Berechnung des Amingehaltes aus der Volumenzunahme bei der Intercalation und dem Molekülvolumen der Amine

	$\text{TiOCl} \cdot a \text{ n-C}_{x\text{H}_{2x+1}\text{NH}_2}$ -Intercalat mit $x =$			
Intercalate	12	14	16	18
Molek.-Gewicht (M)	185,36	213,41	241,47	269,52
Dichte (ρ) (g/cm^3)	0,8015	0,8079	0,8129	0,8618
$V_M \times 10^6$ (pm^3)	384	428,61	493,23	519,29
$\Delta V_{\max} \times 10^6$ (pm^3)	433,85	492,11	568,81	621,47
$Z_{\max}$ (Molek./EZ)	(1,13)	(1,12)	(1,15)	(1,20)
$\Delta V_{\min} \times 10^6$ (pm^3)	367,2	412,74	473,16	513,86
$Z_{\min}$ (Molek./EZ)	(0,96)	(0,94)	(0,96)	(0,99)

$$\begin{aligned} \Delta V_{\max, \min} &= d_{\max, \min} \cdot a \cdot b \\ \Delta d &= (d_{\text{TiOCl} \cdot \text{RNH}_2})_{\max, \min} - d_{\text{TiOCl}} \\ V_M &= \frac{n_{\text{RNH}_2}}{\rho \cdot N_L} \quad \begin{array}{l} \text{(Molek\u00fclvolumen)} \quad M = \text{Molekulargewicht} \\ \rho = \text{Dichte} \\ N_L = \text{Avogadro'sche Zahl} \end{array} \\ z_{\max, \min} &= \frac{\Delta V}{V_{M \max, \min}} \quad \begin{array}{l} \text{(Anzahl der Molek\u00fcle in der Ele-} \\ \text{mentarzelle)} \end{array} \end{aligned}$$

Die Grundfl\u00e4che der TiOCl-Elementarzelle betr\u00e4gt $12,72 \times 10^4 \text{ pm}^2$ (a.b). Sie ist wesentlich kleiner als der Platzbedarf einer senkrecht stehenden unverzweigten Alkylkette ($19 \text{ bis } 20 \times 10^4 \text{ pm}^2$). Wenn die Ketten geneigt sind, sollte der Platzbedarf einer Kette um den Faktor $1/\sin\alpha$ erh\u00f6ht sein.

$$F = F_0 (\sin\alpha)^{-1}; \quad F_0 = 19 \text{ bis } 20 \times 10^4 \text{ pm}^2$$

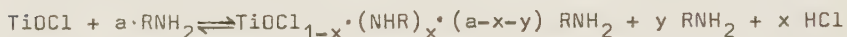
Nimmt man an, da\u00df die Amine im Schichtzwischenraum dichtest gepackt sind ($= 19 \text{ bis } 20 \times 10^4 \text{ pm}^2$ Grundfl\u00e4che), so errechnet sich eine St\u00f6chiometrie $\text{TiOCl} \cdot 0,65 \pm 0,02 \text{ RNH}_2$. Dieser Wert ist ca. 10 % gr\u00f6\u00dfer als der aus der Schichtaufweitung errechnete. Setzt man den Wert aus der Schichtaufweitung an ($= \frac{1,15}{2}$ Mole/Mol TiOCl), so erh\u00e4lt man einen Fl\u00e4chenbedarf von $22,12 \times 10^4 \text{ pm}^2$. Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem f\u00fcr n-Alkyl-Intercalationskomplexe anderer Schichtgitter bestimmten Wert \u00fcberein. F\u00fcr dioktaedrische Schichtsilicate z.B. ist der Wert (43)

$$\begin{aligned} \frac{a \cdot b}{2,08} \cdot 10^4 \text{ pm}^2/\text{Kette} &= \frac{5,2 \cdot 9,0 \cdot 10^4 \text{ pm}^2}{2,08}/\text{Kette} \\ &= 22,50 \cdot 10^4 \text{ pm}^2/\text{Kette} \end{aligned}$$

$$a = 5,2 \quad b = 9,0 \text{ bei Montmorilloniten}$$

F\u00fcr die um $49,2^\circ$ geneigte Kette errechnet sich aus der Zusammensetzung $\text{TiOCl} \cdot 0,48 \text{ RNH}_2$ ein Fl\u00e4chenbedarf von $26,50 \cdot 10^4 \text{ pm}^2$ pro Kette. Dies entspr\u00e4che bei senkrecht stehenden Ketten einer sehr hohen Packungsdichte von $20,06 \cdot 10^4 \text{ pm}^2/\text{Kette}$. Geht man von einer Packungsdichte von $22,12 \cdot 10^4 \text{ pm}^2/\text{Kette}$ aus, so sollte die St\u00f6chiometrie bei einem Neigungswinkel von $49,2^\circ$ dem Verh\u00e4ltnis $\text{TiOCl} : \text{RNH}_2 = 1 : 0,44$ entsprechen an Stelle von $1 : 0,48$. Die St\u00f6chiometrie $1 : 0,44$ entspr\u00e4che genau der

Packungsdichte von α -Phasen bei Schichtsilicaten. Die Schichtabstandsänderungen beim Aufheizen entsprechen allerdings nicht den typischen β/α -Transformationen bei Silicaten, wenn man vom C_{18} -Derivat absieht. Man muß auch hier diskutieren, ob die starke Schichtabstandsänderung oberhalb ca. 90 °C nicht mit einer chemischen Reaktion

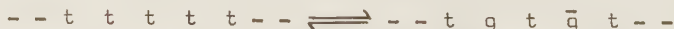


zusammenhängt. Bei sehr hohen Temperaturen tritt eine derartige Reaktion sicher auf. Die Tatsache, daß die Schichtabstandsänderungen bis 110 °C reversibel sind, spricht jedoch gegen eine solche Reaktion. Da beim Erhitzen das entstehende HCl-Gas entweicht, müßte die Kondensation irreversibel sein. Die Reversibilität spricht auch dagegen, daß sich eine oxidative Zersetzungsreaktion



überlagert. Bleiben Präparate längere Zeit an der Luft liegen, so macht sich diese Störung bemerkbar. Die $TiO(OH)_2$ Hülle hemmt jede Einlagerungsreaktion.

In den Meßkurven für die Abhängigkeit des Schichtabstandes von der Temperatur kann man unter Umständen mehrere Stufen erkennen. In der Abb. 29 ist die Häufigkeit der einzelnen Stufenhöhen dargestellt. Dabei sind Stufen mit $\Delta d > 130$ pm als $2 \times 1/2 \Delta d$ -pm-Stufen eingesetzt. Es ergibt sich ein Maximum bei $\Delta d = 75$ pm. Wie bereits erwähnt, könnte man diese mit Pechhold-Kinken deuten. Für derartige Konformationsänderungen



errechnet sich ein theoretisches Kinkinkrement von 127 pm. Unter Berücksichtigung der Möglichkeiten einer Energiedissipation entlang der Kette hat Pechhold für ein dicht gepacktes paralleles Bündel von Polyethylenmolekülen einen Wert von ca. 86 bis 93 pm errechnet (44). Hägele und Scherr hatten für kristallines Polyethylen 102 bzw. 60 pm berechnet (45-46). An Schichtsilicaten wurde von Brunner (43) experimentell als häufigstes Inkrement 80 pm gefunden bzw. 120 pm, wenn nur Stufen $50 \leq \Delta d$

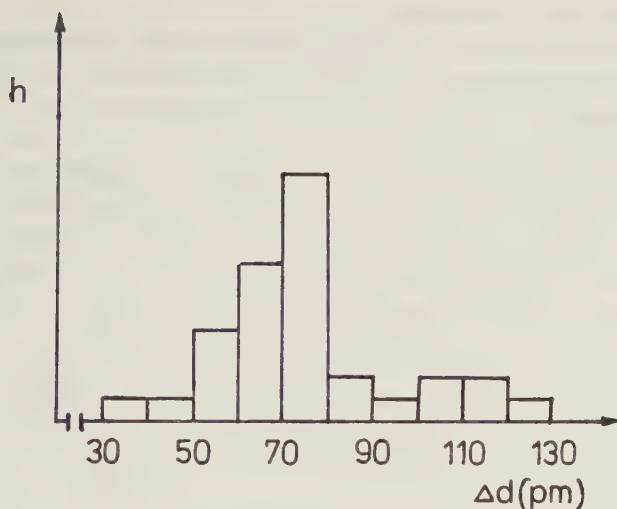


Abb. 29 Häufigkeit bestimmter Kinkinkremente
(Insgesamt 32 Stufen von TiOCl a $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}\text{NH}_2$ -Komplexe
mit $x = 12, 14, 16, 18$ ausgewertet)

≤ 130 pm berücksichtigt werden. S. Fitz(47) hat entsprechend je nach der Auswertung als häufigste Werte (insgesamt 59 Stufen) 90, 105 bzw. 107 pm ermittelt. Der häufigste eigene Wert paßt noch in diese Reihe.

2.1.2. $\text{TiOCl} \cdot n$ -Alkanol-Intercalationskomplexe

Zur Darstellung der Alkanolkomplexe wurde die "Verdrängungsreaktion" nach A. Weiß verwendet (48).

Die im Vakuum getrockneten TiOCl -Kristalle wurden zunächst in n -Butylamin suspendiert. Die Suspension wurde mehrmals gut geschüttelt und nach einer Einwirkungsdauer von 30 Minuten bei Raumtemperatur zentrifugiert. Auf diese Weise wurde überschüssiges n -Butylamin vom $\text{TiOCl} \cdot n$ -Butylamin-Komplex entfernt. Die Vollständigkeit der $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ -Einlagerung wurde röntgenographisch kontrolliert. Die Probe des n -Butylamin-Intercalates

wurde direkt mit dem gewünschten Alkanol behandelt. Das eingelagerte n-Butylamin wurde dabei durch den n-Alkanol (Hexanol, Octanol, Decanol, Dodecanol, Tetradecanol, Hexadecanol und Octadecanol) verdrängt.

Für die Herstellung von $n-C_xH_{2x+1}OH$ -Komplexen mit Alkanolen die bei Raumtemperatur fest sind ($n_C = 12$ bis 18), wurden Reaktionstemperaturen von $65^\circ C$ verwendet. Die Reaktion wurde jeweils nach einer Stunde abgebrochen, weil sonst die Substitutionsreaktion nach dem Schema



bzw. die Zersetzungsreaktion



stark in den Vordergrund trat.

Bei der Messung am heizbaren Röntgendiffraktometer wurde festgestellt, daß diese Proben bei ca. $100^\circ C$ schon innerhalb weniger Minuten ihre ursprüngliche Farbe änderten. Gleichzeitig verschwanden die (hk0)-Reflexe völlig und die Oberfläche des metallischen Präparatträgers (Messing) wurde durch das freiwerdende HCl angegriffen. Wenn aber die Einwirkungs-dauer so kurz sein muß, dann besteht Gefahr, daß die Alkanol-verdrängungsreaktion nicht mehr quantitativ verläuft.

Bei der Beurteilung der Meßwerte müssen diese experimentellen Schwierigkeiten berücksichtigt werden. In der Abb. 30 ist die Schichtabstandszunahme in Abhängigkeit von der Kettenlänge des eingelagerten n-Alkanols dargestellt. Mit $4 \leq n_C \leq 10$ steigt der Schichtabstand linear mit steigender Alkylkettenlänge an. Bei einer Kettenverlängerung um eine Methylengruppe nimmt der Schichtabstand immer um etwa 168 pm zu. Die gleiche lineare Steigung beobachtet man für $14 \leq n_C \leq 18$. Die beiden linearen Bereiche sind jedoch um ca. 500 pm gegeneinander verschoben (Tab. 15 und Abb. 30).

Die Alkylketten müssen daher auch hier in einer bimolekularen Schicht angeordnet sein. Als Neigungswinkel gegen die $TiOCl$ -Ebene errechnen sich wiederum ca. 49° .

Diese Deutung ist allerdings problematisch, weil die Verdrängungsreaktion wegen der überlagerten Zersetzung nicht auf Vollständigkeit geprüft werden konnte. Es könnte auch sein, daß als Zwischenstufen definierte Mischphasen mit Butylamin und dem gewünschten Alkohol im Molverhältnis $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2 : \text{ROH} = 1 : 1$ entstanden sind.

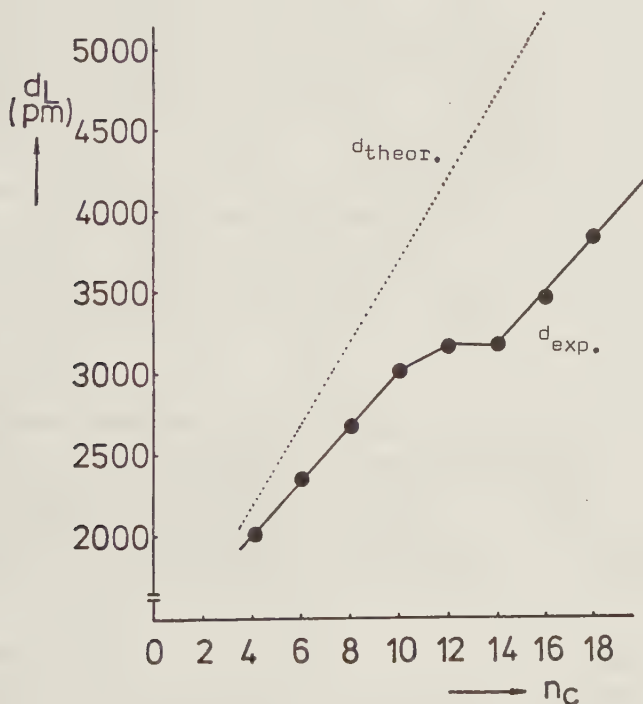


Abb. 30 Schichtabstandszunahme des $\text{TiOCl} \cdot n\text{-C}_x\text{H}_{2x+1}\text{OH}$ -Komplexes in Abhängigkeit von der Kettenlänge des eingelagerten n -Alkanols

Die für solche Mischphasen berechneten Schichtabstände als Mittelwerte aus den Ausgangs- und Endwerten der in der C-Atomzahl entsprechender Aminkomplexe sind in der Tab. 16 mit den beobachteten Werten verglichen. Die Werte der "Alkanolderivate"

Tab. 15 Einlagerungsverbindungen von $\text{TiOCl} \cdot n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ mit n -Alkanolen

Gast- moleküle	Anzahl d. (001)-In- terferen- zen (n)	Schichtabstände		Schicht- aufweitg. (pm)	Reaktionsbeding.	
		beob. d_L (pm)	berech. d_t (pm)		Temp. (°C)	Zeit (Std.)
nur TiOCl	-	806	-	-	-	-
$\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$	3	2008	2215	1202	25	0,5
$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$	3	2349	2721	1543	25	10
$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$	3	2679	3231	1873	25	10
$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}$	3	3018	3733	2212	25	10
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OH}$	3	3156	4239	2350	65	1
$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{OH}$	3	3157	4745	2351	65	1
$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$	3	3452	5251	2646	65	1
$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OH}$	3	3842	5757	3036	65	1

stimmen sehr viel besser mit den berechneten Mittelwerten ($d = 1/2 (d_{n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2\text{-Intercalat}} + d_{\text{C}_x\text{H}_{2x+1}\text{NH}_2\text{-Intercalat}})$) überein als mit den Werten der Schichtabstände für reine Aminkomplexe mit derselben C-Atomanzahl. Daß bei der Verdrängungsreaktion Mischkomplexe auftreten können, wird Seite 134 bei der Besprechung von Alkanol-Intercalaten des FeOCl eingehender diskutiert.

Tab. 16 Beobachtete Schichtabstände von TiOCl -Intercalaten nach der Verdrängung von $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ durch langkettige Alkohole

n-C ₄ H ₉ NH ₂ ver- drängt durch n-C _x H _{2x+1} OH mit x =	Schichtabstand (pm)		
	beob- achtet	berechnet als Mittelwert aus beobachteten Werten bei Intercalaten mit n-C ₄ H ₉ NH ₂ · n-C _y H _{2y+1} NH ₂ (y = x)	beobachtet bei den reinen Amin- komplexen mit n-C _y H _{2y+1} NH ₂ (y = x)
6	2349	2323	2639
8	2679	2539	3069
10	3018	2865	3721

Man könnte die Versetzung in der Gerade der Abb. 30 auch mit "Staging" deuten, wie es für Graphitintercalate häufig beschrieben wird. In der Tab. 17 sind entsprechende Werte zum Vergleich gegenübergestellt.

Tab. 17 Deutungsmöglichkeit des Schichtabstandes von
TiOCl $\cdot$ ROH-Komplex

$C_xH_{2x+1}OH$ $x =$	beob. d (pm)	$1/2 (C_4NH_2 + C_xNH_2)$ (pm)	Staging C_4NH_2 - Intercalat + Mischsystem ($C_4NH_2 + C_xNH_2$) (pm)	beobacht. C_xNH_2 (pm)
12	3156	3112,5	-	4217
14	3157	3341,5	$3119 \left\{ C_4 \left\{ C_4 \right. \right. \left. \left. C_{14} \right\} 5 \right\}$	4675
16	3452	3643,0	$3461 \left\{ C_4 \left\{ C_4 \right. \right. \left. \left. C_{16} \right\} 8 \right\}$	5278
18	3842	3850	-	5692

Bei einer solchen Deutung müßte man für den gefundenen Abstand im C_{14} System einer Sequenz $\{(C_4NH_2 \cdot TiOCl)\}_1 - \{(C_4NH_2 + C_{14}NH_2) \cdot TiOCl\}_5$ annehmen, das C_{16} System mit der Sequenz $\{(C_4NH_2 \cdot TiOCl)\}_1 - \{(C_4NH_2 + C_{16}NH_2) \cdot TiOCl\}_8$. Derart unterschiedliche Sequenzen trotz gleichartiger Behandlung erscheint unwahrscheinlich.

Eine andere Deutung bestünde darin, daß sich die längere Kette im Mischsystem durch eine Kinke höherer Ordnung an die kürzere n -Butylamin-Kette adaptiert in einer ähnlichen Weise, wie dies von Lagaly, Stange, Taramasso und Weiß für N - n -Alkylpyridinium-Montmorillonit mit Benzol usw. diskutiert wurde(49). Eine Kette mit weniger als 10 C-Atome könnte sich hierbei schlecht adaptieren. Die C_{12} -Kette würde 1 Gauche-Bindung erhalten und erst ab C_{14} könnte die Kinke höherer Ordnung auftreten(50-52). Damit wäre verständlich, daß die d -Werte mit $n_C \leq 10$ und $n_C \geq 14$ über n_C

parallel zueinander laufen und die Werte für $n_C = 12$ und 14 gleich sind. In der Abb. 31 wurde versucht, dies schematisch darzustellen.

Die Anordnung ist auch mit den Absolutbeträgen der gemessenen Schichtabstände im Einklang. Gegen eine derartige Deutung spricht allerdings, daß praktisch immer *n*-Butylamin-Alkoholkomplexe 1 : 1 vorliegen müßten. Bei statistischer Verteilung der kurzen und längeren Ketten und besonders bei Abweichungen vom Verhältnis 1 : 1 müssen statistisch verteilte Kettenpaare

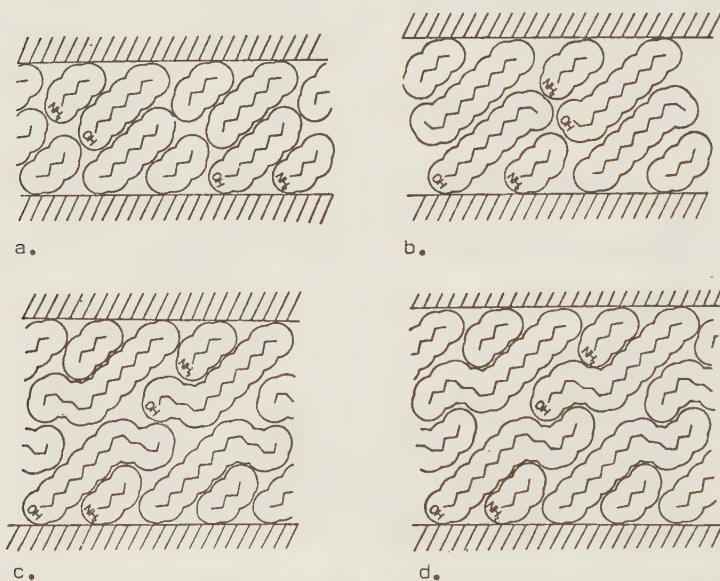


Abb. 31 1 : 1 Komplexe von $C_4H_9NH_2$ und Alkanolen

- a. $C_4H_9NH_2 : C_{12}H_{25}OH$
- b. $C_4H_9NH_2 : C_{14}H_{29}OH$
- c. $C_4H_9NH_2 : C_{16}H_{33}OH$
- d. $C_4H_9NH_2 : C_{18}H_{37}OH$

C_4/C_4 , C_x/C_x und C_4/C_x vorkommen. Bei unterschiedlichen Reaktionszeiten und Reaktionsbedingungen wurden gelegentlich unterschiedliche d-Werte gefunden, z.B. mit $C_{14}H_{29}OH$ 3156 pm, 3443 pm (bei längerer Reaktionszeit und höherer Temperatur) und sogar 4062 pm in einem Gemisch $n-C_{14}H_{29}OH$ -DMSO.

Zwischen den verschiedenen Deutungsmöglichkeiten läßt sich daher noch nicht sicher entscheiden. Die experimentelle Untersuchung wird hier häufig durch Zersetzungsreaktionen erschwert. Die Präparate färben sich dabei zum Teil grün.

2.2. Vanadin(III)oxidchlorid-Einlagerungsverbindungen

Die für Einlagerungsreaktionen mit $VOCl$ wichtige Frage nach der Beständigkeit gegen Luft, Wasser und andere Lösungsmittel wurde wie beim $TiOCl$ geprüft. Die $VOCl$ -Proben wurden in der Flüssigkeit suspendiert. Nach bestimmten Zeiten wurden die Proben entnommen und untersucht (Tab. 18).

Tab. 18 Die Beständigkeit von $VOCl$

Suspensions- flüssigkeit	Verweildauer bei Raumtemperatur (Std.)	Ergebnisse
Wasser	1	keine Reaktion
Luft	1	keine Reaktion
Methanol	1	keine Reaktion
DMSO	1	keine Reaktion
DMF	1	keine Reaktion
THF	1	keine Reaktion
Ammoniak konz.	0,67	Komplexbildung
Pyridin	1	keine Reaktion
Hydrazinhydrat	1	zunächst Intercalation, dann Zersetzung
Formamid	1	keine Reaktion
	48	keine Reaktion
Propinamid	1	keine Reaktion

Nur mit Ammoniak und Hydrazinhydrat tritt eine Reaktion auf. Ammoniak lagert sich zwischen die Schichten von VOCl ein; die C-Achse wird um den Platzbedarf der Ammoniakmoleküle erhöht. Der Absolutwert der Erhöhung ist mit 306 pm (von 791 pm auf 1097 pm) genau so groß wie bei der NH_3 -Einlagerung in TiOCl . Eine Verbindung von VOCl mit Ammoniak ($\text{VOCl} \cdot \text{NH}_3$) ist schon von Vorobev und Mitarbeitern (11) erhalten worden, ohne daß der Intercalationscharakter erkannt wurde. Nach der in der Literatur angegebenen Daten wurde das VOCl -Wirtsgitter mit gasförmigem Ammoniak bei Raumtemperatur erst nach 1 Monat gesättigt. Oberhalb 200 °C wurde Ammonolyse nach dem Schema



beobachtet. Die Ammonolyse erfolgte aber auch bereits bei 100 °C, allerdings sehr langsam. TiOCl hatte sich unter gleichen Bedingungen bereits bei Raumtemperatur zersetzt.

Mit Hydrazinhydrat tritt auch bei VOCl eine Zersetzungsreaktion auf; dabei verschwinden die ursprünglichen (hk0)-Reflexe fast völlig. Bei kürzerer Behandlung ist allerdings eine verbreiterte (001)-Interferenz mit einem d-Wert von 1107 pm ($\Delta d = 316$ pm) zu beobachten. Es sollte sich hier um ein Hydrazinintercalat handeln. Bei TiOCl wurde für N_2H_4 -Einlagerung eine Aufweitung von 313 pm, bei Kaolinit von 322 pm gefunden.

In allen anderen Fällen blieben die Kristalloberflächen und die Röntgendiagramme unverändert.

DMSO- VOCl -Intercalate wurden durch das "Propping-Open"-Verfahren aus dem NH_3 -Komplex gewonnen. Dabei wurde der Schichtabstand von 1197 pm auf 1390 pm erhöht. Dies entspricht einer Aufweitung des VOCl -Gitters um 599 pm. Ein ähnlicher Wert wurde auch bei anderen Oxidchlorid-DMSO-Komplexen beobachtet. Die Werte werden im einzelnen im Zusammenhang mit den CrOCl -Intercalaten näher behandelt.

2.2.1. VOCl·n-Alkylamin-Intercalationskomplexe

Vanadin(III)oxidchlorid n-Alkylaminkomplexe wurden wie beim $\text{TiOCl} \cdot a \cdot \text{RNH}_2$ einfach durch Vermischen mit einem Überschuß von n-Alkylamin (ca. 5-faches Volumen) hergestellt. Da das VOCl-Wirtsgitter wesentlich stabiler ist als das TiOCl-Gitter, konnten hier auch Einkristallpräparate besser untersucht werden. Im IR-Spektrum blieben sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 70°C und längerer Reaktionsdauer die V-O und V-Cl "Stretching-Schwingungen" erhalten. Erst bei Temperaturen von ca. 120°C und langer Reaktionsdauer (über 20 Stunden) machte sich die Substitution in den IR-Spektren bemerkbar.

Wegen dieser hohen Beständigkeit konnten die VOCl-Präparate im Gegensatz zu den TiOCl-Derivaten durch langfristiges Tempern quantitativ zu sehr einheitlichen n-Alkylamin-Derivaten umgesetzt werden. Die Interferenzen der (001)-Serien waren bis zu hohen Ordnungen scharf.

Die beobachteten Schichtabstände der VOCl·n-Alkylamin-Verbindungen sind in Abhängigkeit von der Zahl der Kohlenstoffatome in der Alkylkette der Amine (n_c) in Abb. 32 aufgetragen.

Mit Methyl-, Ethyl- und n-Butylamin ändert sich der Schichtabstand im Vergleich zur NH_3 -Verbindung nur wenig. Die zusätzliche Aufweitung durch die Methylgruppe beträgt 55 pm; die Ethylgruppe weitet um 97 pm und die n-Butylgruppe um 145 pm auf. Die kurzen Ketten müssen daher flach auf den Schichten aufliegen und eventuell teilweise in die Lücken der pseudo-quadratischen Cl-Schichten eintauchen. Für die Zusammensetzung der Verbindungen $\text{VOCl} \cdot a \cdot \text{RNH}_2$ erhält man:

R =	a =
H	1,04
-CH ₃	0,585
-C ₂ H ₅	0,459
-n-C ₄ H ₉	0,343

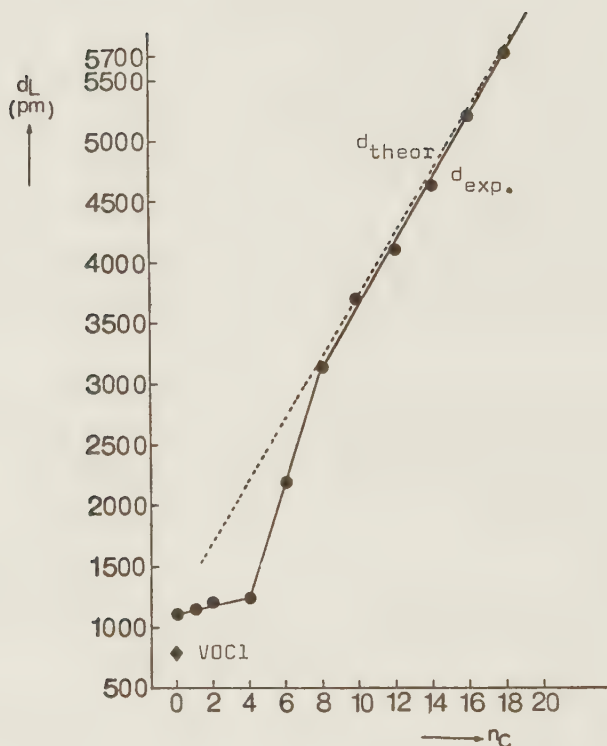


Abb. 32 Abhängigkeit des Schichtabstandes von der C-Atomzahl in der Alkylkette des VOCl $C_xH_{2x+1}NH_2$ -Komplexes
 ----- theoretischer Schichtabstand

Im Vergleich dazu steigt die aufgenommene Aminmenge vom n-Hexylamin- zum n-Octylaminderivat hin stark an. Hier erhält man für $a = 0,396$ bei der $n-C_6H_{13}$ -Verbindung und $a = 0,534$ bei der $n-C_8H_{17}$ -Verbindung. Bei noch längeren Ketten steigt dieser Wert nur noch geringfügig an. ($a = 0,540$ für das $n-C_{12}H_{25}NH_2$ -Derivat und $a = 0,595$ für das $n-C_{18}H_{37}NH_2$ -Derivat).

Tab. 19 Einlagerungsverbindungen von VOCl mit n-Alkylamin

	Zahl der (001)-In- terferen- zen	Schicht- abstand d_L (pm)	Schicht- aufweitung (pm)	Theor. d_L (pm)	Theor. d_L (pm)	Reaktions- bedingungen Temp. (°C)	Zeit (Std)
VOCl	-	791	-	-	-	-	-
NH ₃ konz.	1	1097	306	-	-	20	1
CH ₃ NH ₂	2	1152	361	1441	1096	20	1
C ₂ H ₅ NH ₂	2	1194	403	1694	1223	20	1
C ₄ H ₉ NH ₂	2	1242	451	2200	1476	20	1
C ₆ H ₁₃ NH ₂	3	2183	1392	2706	1729	20	1
C ₈ H ₁₇ NH ₂	5	3136	2345	3212	1982	20	1
C ₁₀ H ₂₁ NH ₂	5	3692	2901	3718	-	20	1
C ₁₂ H ₂₅ NH ₂	5	4116	3325	4224	-	70	120
C ₁₄ H ₂₉ NH ₂	4	4629	3838	4730	-	70	120
C ₁₆ H ₃₃ NH ₂	5	5203	4412	5236	-	70	120
C ₁₈ H ₃₇ NH ₂	7	5737	4946	5742	-	70	120

$$\text{für Bilayer: } d_L I = d_0 + 2 \{ 126,5 (n_C - 1) + 150 + 125 + 170 - 120 \} \text{ (pm)}$$

$$\text{für Monolayer: } d_L T = d_0 + 126,5 (n_C - 1) + 150 + 125 + 190 - 120 - 40 \text{ (pm)}$$

Der Schichtabstand steigt vom n-Butylamin-Derivat zum n-Octylamin-Derivat hin stark an. Die mittlere Zunahme beträgt 474 pm/-CH₂-. Dieser Wert ist wesentlich größer als der theoretische Wert für senkrecht stehende Bilayers (253 pm/-CH₂-). Offensichtlich beginnen die flach liegenden Moleküle, sich mit steigender Alkylkettenlänge aufzurichten, so daß die Längsachsen steil zu den VOCl-Schichten stehen. Ohne Berücksichtigung der absoluten Schichtabstände läßt sich hier keine weitere gesicherte Aussage herleiten.

Mit 8 und mehr C-Atomen in den Alkylketten steigt der Schichtabstand linear mit n_C an. In diesem Bereich beträgt die mittlere Steigung 258 pm/-CH₂-. Dies entspricht dem theoretischen Wert für Bilayers aus senkrecht zu den VOCl-Schichten stehenden Alkylaminmolekülen. Der theoretische Wert dafür ist nur 5 pm kleiner als der beobachtete.

Die Absolutbeträge der Schichtabstände wurden für die VOCl-Aminderivate nach der auf Seite 65 besprochenen Formel berechnet. Sie sind in der Tabelle 19 mit den experimentellen Werten verglichen. Es zeigt sich, daß die Übereinstimmung für $n_C = 10$ bis 18 sehr gut ist. Die Anordnung mit senkrecht stehenden Alkylketten in Bilayerstruktur ist daher gesichert. Damit stimmt auch überein, daß die Extrapolation der d-Werte zwischen $n_C = 18$ und $n_C = 8$ auf $n_C = 0$ einen Wert von 1067 pm liefert. Der beobachtete Wert für VOCl NH₃ beträgt 1097 pm. Aus der Volumenzunahme errechnet sich eine Zusammensetzung VOCl·a·n-C_xH_{2x+1}NH₂ mit $a = 0,56 \pm 0,05$ für die aminreichste Phase.

Beim Übergang von $n_C = 8$ zu $n_C = 4$ wird die Differenz zwischen berechneten und beobachteten Wert zunehmend größer. Für die kurze Kette wurde daher auch ein theoretischer Abstand für eine Monoschichtanordnung berechnet. Als Formel wurde verwendet

$$d_L = d_0 + 126,5 (n_C - 1) + 125 + 150 + 190 - 120 - 40 \quad (\text{pm})$$

Dabei sind der Van der Waals-Radius der Methylgruppe und die Eintauchtiefen von -NH₂ und -CH₃ in die Schichten unsicher. Die berechneten d_L -Werte sind daher nur auf ca. ± 40 pm genau. Sie unterscheiden sich aber viel stärker von den beobachteten, so daß eine solche Deutung unwahrscheinlich wird. Wahrscheinlich gelten hier wieder die gleichen Überlegungen wie bei den TiOCl-RNH₂-Verbindungen.

Temperaturabhängige Phasenumwandlungen

Von den bisher untersuchten Oxidchloriden ist das Vanadin(III)-oxidchlorid (VOCl) das vielseitigste im Hinblick auf Interkalationskomplexe. Bei ihm treten bei höheren Temperaturen auch besonders deutliche Phasenumwandlungen in Stufen auf. In der Abb. 33 ist für die Aminkomplexe mit $n_C = 12, 14, 16$ und 18 der Verlauf des Schichtabstandes gegen die Temperatur aufgetragen. Bei höherer Temperatur (56 bis 57 °C für C₁₂H₂₅NH₂, 68 bis 74 °C für C₁₄H₂₉NH₂, 88 bis 89 °C für C₁₆H₃₃NH₂ und 81 bis 82 °C für C₁₈H₃₇NH₂) ändert sich der Abstand in einer großen Stufe. Die Sprunghöhe beträgt jeweils 393 ($n_C = 12$),

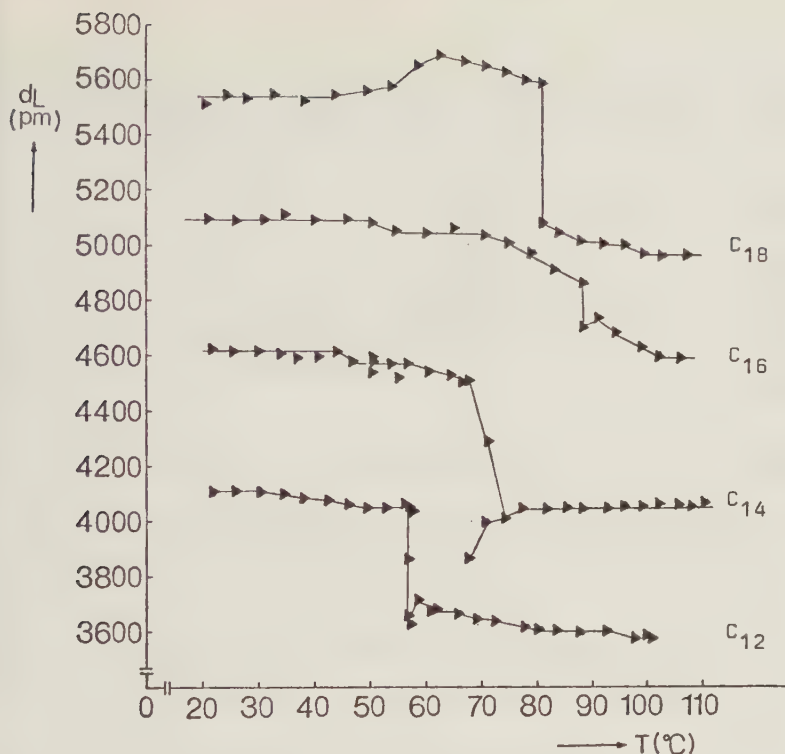


Abb. 33 Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes von n -Alkylamin-VOC1-Komplexen

496 ($n_C = 14$), 353 ($n_C = 16$) und 502 pm ($n_C = 18$). Beim Abkühlen stellen sich die ursprünglichen Werte nur zögernd ein. In der Abb. 34 sind für den n -C₁₂H₂₅NH₂-VOC1-Komplex mehrere Heiz- und Kühlzyklen dargestellt. Die einzelnen Meßpunkte sind nach ihrer zeitlichen Reihenfolge nummeriert. Beim ersten Aufheizen (Meßpunkte 1 – 28) tritt bei 57 °C ein scharfer Sprung auf. Unmittelbar am Umwandlungspunkt (Meßpunkt 12) liegen zwei Schichtabstände nebeneinander vor, die sich um 421 pm unterscheiden. Eine geringfügige weitere Erwärmung führt wieder zu einem einheitlichen Abstand (Meßpunkt 13 und 14), ein Abkühlen ebenfalls (Meßpunkt 15). Erneutes Aufheizen liefert nun am gleichen Umwandlungspunkt (Nr. 16) drei Abstände nebeneinander.

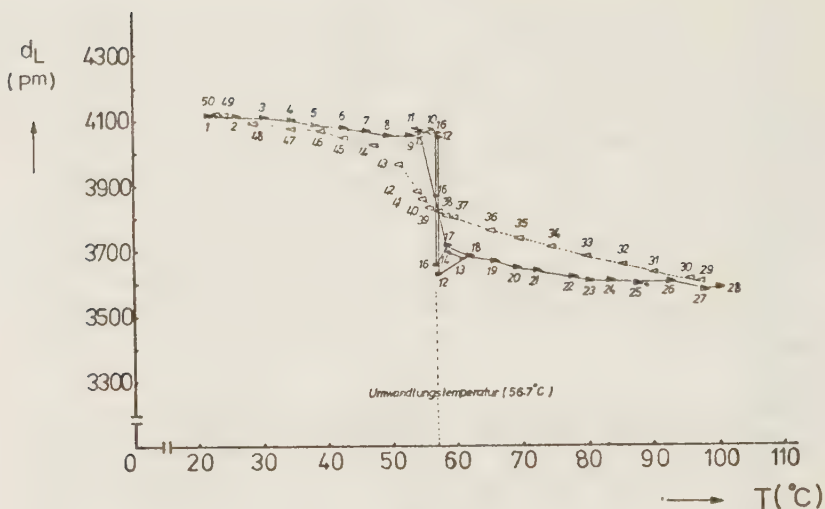


Abb. 34 Aufheiz- und Abkühlzyklus des $\text{VOCl-n-C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2$ -Komplexes

Die größte Differenz beträgt wie bei der ersten Messung ca. 393 pm. Der zusätzliche dritte Wert liegt ziemlich genau in der Mitte; er könnte daher einem statistischen Mittel im inhomogenen Bereich entsprechen. Von 60 bis 100 $^{\circ}\text{C}$ nimmt der Abstand dann nur noch wenig ab.

Überraschend stellen sich beim Abkühlen zunächst höhere Schichtabstände ein (Meßpunkte 31 bis 38). Bei ca. 57 $^{\circ}\text{C}$ schneiden sich die Heiz- und Kühlkurve. Unterhalb 57 $^{\circ}\text{C}$ sind die Werte der Abkühlkurve zunächst niedriger. Bei Raumtemperatur wird dann schließlich wieder der ursprüngliche Wert erreicht. Es ist daher unwahrscheinlich, daß chemische Veränderungen für das merkwürdige Hystereseverhalten verantwortlich sind.

Für die länger-kettigen Aminkomplexe geben Heiz- und Kühlkurven ähnliche Ergebnisse. Sie sind im Anhang der Arbeit in der Abb. a-c dargestellt. Der allgemeine Verlauf des Schichtabstandes erinnert hier sehr viel stärker als etwa bei den TiOCl -Einla-

gerungsverbindungen an das Verhalten analoger Silicatintercalate; zunächst ein Bereich von β -Phasen, dann eine sehr starke Veränderung zu α -Phasen. Eine teilweise Ausnahme macht lediglich die n-Octadecylamin-Verbindung.

Im Bereich der β -Phasen kann man kleine Stufen erkennen. Die häufig auftretenden Stufenhöhen liegen im Bereich von ca. 50 bis 70 pm. Wie beim TiOCl diskutiert, könnte man diese Stufen mit Pechhold-Kinken deuten. Diese Deutung ist hier aber nicht zwingend.

Überraschend tritt beim Octadecylaminkomplex bei Raumtemperatur eine Form mit kleinerem Schichtabstand auf; bei Temperaturerhöhung erhöht er sich zwischen 55 °C und 63 °C um ca. 120 pm, also den Betrag einer Pechholdkinke. Beim Abkühlen tritt diese 55 °C-Phase nicht auf; es stabilisiert sich sofort die Raumtemperaturphase mit dem kleineren Schichtabstand. Man könnte sich daher vorstellen, daß die Bildung dieser metastabilen Phase aus der bei Raumtemperatur stabileren Phase kinetisch gehemmt ist; beim Aufheizen ist der Vorgang reproduzierbar.

Beim weiteren Aufheizen von 63 °C bis zur β/α -Umwandlungstemperatur (81 °C) verringert sich der Abstand wieder um ca. 100 pm, also einen Kinkbetrag. Diese Sequenz der Schichtabstandsänderung beim Aufheizen könnte mit dem folgenden Schema von Kinkblöcken erklärt werden (Abb. 35).

Die Temperatur der β/α -Umwandlung steigt mit steigender Alkylkettenlänge des eingelagerten n-Alkylamins an. Mit dem n-Hexadecylamin ist die Umwandlung unschärfer; vielleicht spielt hier eine Rolle, daß das $\text{n-C}_{16}\text{H}_{33}\text{NH}_2$ weniger rein war. Die β/α -Umwandlungstemperaturen liegen deutlich oberhalb der Schmelzpunkte des jeweiligen reinen n-Alkylamins (Tab. 20).

Nach der sprunghaften β/α -Umwandlung treten weitere Erniedrigungen im Schichtabstand ein, die allerdings nicht mehr ge-

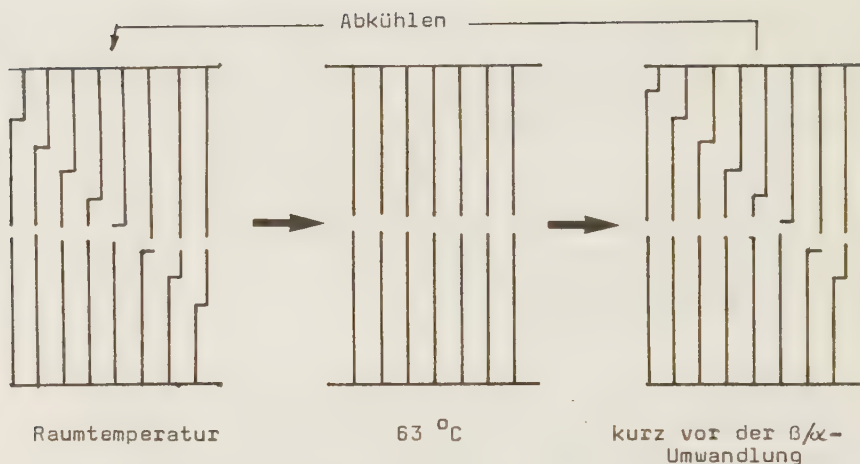


Abb. 35 Mögliche Kinkblockbildung der n-Alkylaminketten

nauer untersucht wurden. Mit Ausnahme der $C_{14}H_{29}NH_2$ -Verbindung werden bis 100 °C Abstandserniedrigungen um ca. 100 bis 120 pm gefunden.

Die Schichtabstandsänderung der α -Phase läßt sich noch nicht eindeutig interpretieren. Die große Abstandsänderung zwingt zu der Annahme, daß am Umwandlungspunkt Amin aus dem Schichtzwischenraum austritt, daß also der aminreiche Zustand in einen aminarmen übergeht.

Tab. 20 Temperatur der β/α -Umwandlung in Abhängigkeit von der Alkylkettenlänge - Vergleich mit der Schmelztemperatur des Amins.

	Temperatur der β/α -Umwandlung (°C) im Komplex mit			
	$n-C_{12}H_{25}NH_2$	$n-C_{14}H_{29}NH_2$	$n-C_{16}H_{33}NH_2$	$n-C_{18}H_{37}NH_2$
$T_{\beta/\alpha}$	56 - 57	68 - 74	88 - 89	81 - 82
$T_{Fp} \text{ Amin}$	28,3	38,1	44,77	52,86

Aus der Schichtabstandserhöhung errechnen sich 0.49 ± 0.02 Moleküle Amin pro Formeleinheit für α_1 und 0.48 ± 0.02 Moleküle für die α -Form bei 100 bis 105 °C.

Eine Einschränkung für die möglichen Anordnungen ergibt sich, wenn man die kleinsten beobachteten d-Werte für die α -Phase über der C-Atomzahl aufträgt. Dies ist in der Abb. 36 geschehen. Zum Vergleich sind in die Abb. 36 auch die höchsten d-Werte der β -Phasen eingetragen, die bereits Seite 85 besprochen wurden.

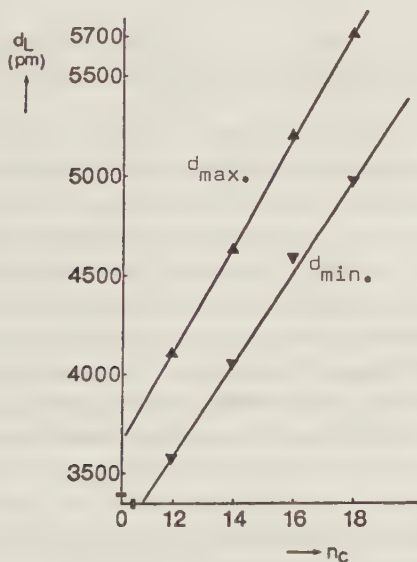


Abb. 36 Schichtabstandsänderung, pro Zunahme der Kohlenstoffatome in Alkylamin-VOCl-Komplexen bei Raum- und Hochtemperatur

Die mittlere Steigung der Gerade für die kleineren Abstände beträgt 237 pm/CH₂-Gruppe ($d = 237 n_C + 739$; $\chi^2 = 1$). Man muß daher auch hier wieder bimolekulare Schichten mit steil stehenden Molekülen annehmen. Für all-trans-Konformation errechnete sich ein Neigungswinkel von $\alpha = 69,5^\circ$.

Es ist jedoch unwahrscheinlich, daß die gesamte Kette in all-trans-Konformation vorliegt und gleichmäßig zur VOCl-Schicht geneigt ist, denn die Extrapolation auf die C-Atomzahl $n_C = 0$ ergäbe nur 739 pm. Dieser Wert wäre sogar kleiner als der Abstand in reinem VOCl. Die Extrapolation sollte bei einer solchen Anordnung aber mindestens ca. 1097 pm, den Schichtabstand von VOCl-NH₃ ergeben.

In den der Schicht naheliegenden Teilen der Ketten müssen daher Defekte eingebaut sein, welche den Abstand verkürzen und welche für alle längerkettigen Amine gleich sind.

2.2.2. VOCl-n-Alkanol-Intercalationskomplexe

Wie Titan(III)oxidchlorid (TiOCl), reagiert VOCl auch nicht direkt mit Alkoholen. Durch Verdrängung oder "Propping-Open" gelingt es aber hier, Alkanol-Intercalationskomplexe zu erhalten. Zur Darstellung wurde der in Octylamin suspendierte VOCl·n-C₈H₁₇NH₂-Komplex von überschüssigem Amin abdekantiert, zwischen Filterpapier gut abgepreßt, dann in einem großen Überschuß von n-Decanol aufgeschüttelt und das n-Decanol mehrfach erneuert. Im Laufe dieses Prozesses wurde das eingelagerte Octylamin durch n-Decanol verdrängt. Anschließend wurde abgesaugt. Der so erhaltene n-Decanol-Komplex konnte für die Untersuchung direkt verwendet werden. Für die Herstellung anderer Alkanol-Komplexe wurde der n-Decylalkohol in gleicher Weise verdrängt. Für alle Komplexe von n-C_xH_{2x+1}OH mit $2 \leq x \leq 18$ konnte vom n-Decanolkomplex ausgegangen werden.

Die beobachteten Schichtabstände der VOCl-n-Alkanol-Einlagerungsverbindungen und die Herstellungsbedingungen sind in der Tab. 21 und Abb. 37 zusammengefaßt. In der Abb. 37 sind zum Vergleich mit den experimentell beobachteten Schichtabständen die theoretischen Werte für senkrechte Bilayer als durchgezogene Gerade mit eingesetzt. Die experimentellen Werte sind in allen Fällen kleiner als die für senkrechte Bilayer berechnete. Insgesamt lassen sich drei charakteristische Bereiche unterscheiden:

1. Bei dem Versuch, Ethanol und n-Butanol durch Verdrängung einzuführen, kollabiert das Gitter und es stellt sich der Schichtabstand der Ausgangsverbindung ein.
2. Im Bereich von Octanol bis Tetradecanol liegen die Meßwerte auf einer Geraden, die nahezu parallel zu den theoretischen Werten verläuft. Dies deutet darauf hin, daß die Alkylketten des Alkanols in Doppelschichten sehr steil zu den Schichten des VOCl stehen. Die mittlere Zunahme pro CH_2 -Gruppe beträgt ca. 249 pm, entspricht also einem formalen Neigungswinkel von ca. 79° .
3. Mit Hexadecanol und Octadecanol nähern sich die experimentellen Werte stärker an die berechneten an. Der Anstieg von C_{16} auf C_{18} beträgt 262 pm, liegt hier also etwas über dem theoretischen Wert für senkrecht stehende Bilayer. Im n-Eicosanol- und Docosanol-Komplex ist der Anstieg wieder geringer. Die formal zu niedrigen Werte könnten mit Kettenunreinheit zusammenhängen.

Legt man durch alle Meßwerte von n-Hexylalkohol bis n-Docosanol eine Ausgleichsgerade, so ergibt sich eine mittlere Steigung von 254 pm/CH_2 ($r^2 = 0,99$), die einem genau senkrecht stehenden Bilayer entspricht. Die Differenz zwischen berechneten Wert und Meßwert sollte dann auf dem Einbau von Konformationsfehlern beruhen.

Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände von VOCl Alkanol-Komplexen

In der Tab. 21 sind für einige der Alkanolkomplexe zwei experimentelle Schichtabstände angegeben. Der eine davon wurde gemessen, nachdem das Präparat längere Zeit bei Raumtemperatur aufbewahrt worden war. Der andere ergab sich jeweils unmittelbar nach der Abkühlung auf Raumtemperatur, nachdem das Präparat längere Zeit auf 100°C erhitzt war. Es war daher naheliegend, die Temperaturabhängigkeit genauer zu untersuchen. Die Einzelergebnisse sind im Anhang (Abb. d-i) zusammengestellt. Eine zusammenfassende Darstellung ist in der Abb. 38 gezeigt.

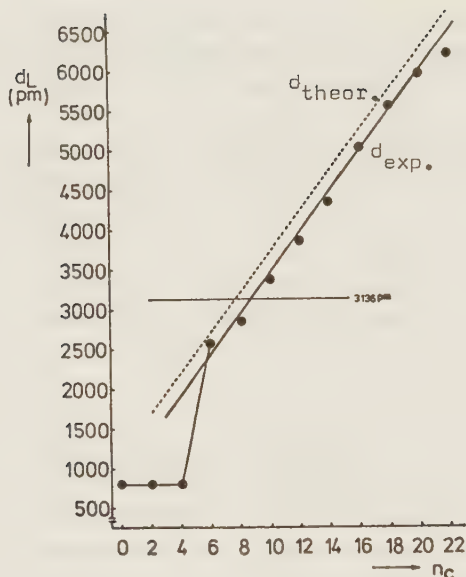


Abb. 37 Schichtabstände von $VOCl$ - n -Alkanolkomplexen bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von der C-Atomzahl der Alkanole

Das Verhalten erinnert sehr stark an das von Alkanol-Intercalaten der Schichtsilicate. In allen Fällen treten bei niedrigen Temperaturen zuerst β -Phasen auf; bei einer bestimmten höheren Temperatur erfolgt unter drastischer Abstandsverkürzung die β/α -Umwandlung. Die Abstandsänderung bei der β/α -Umwandlung ist im allgemeinen umso größer, je höher n_C des Alkanols ist. Die Umwandlungstemperatur hängt ebenfalls von n_C ab. Beim n -Dodecanol-komplex wird keine typische β/α -Umwandlung beobachtet. Der Abstand verkürzt sich nur allmählich bei Temperaturerhöhung. Dies könnte jedoch auch damit zusammenhängen, daß die β/α -Umwandlung hier etwa bei Raumtemperatur erfolgt. Dafür spricht, daß der Schichtabstand beim Abkühlen von 110°C auf 30°C zunächst nur auf ca. 3455 pm steigt. Erst nach längerer Lagerung bei Raumtemperatur erhöht er sich wieder auf ca. 3863 pm (Abb. d im Anhang). Im Gegensatz zu den Alkanol-Silicat-Komplexen(51-54) treten

Tab. 21 Einlagerungsverbindungen von VOCl mit n-Alkanol durch Verdrängung oder "Propping-Open"-Verfahren. (VOCl $\rightarrow$ VOCl nC₈H₁₇NH₂ $\rightarrow$ VOCl nC₁₀H₂₁OH $\rightarrow$ VOCl nC_xH_{2x+1}OH)
Schichtabstand von VOCl = 791 pm

Verwendete Alkanole C _x H _{2x+1} OH	Zahl der (001)-Interferenzen n	Schichtabstand (pm) d _L	Schichtaufweitg. (pm) Δd ₁	d _L -d _{C₁₀H₂₁OH} VOCl Δd ₂ (pm)	Theoret. Schichtabstand d _t (pm)*	Reaktionsbedingungen Temperatur (°C)	Zeit (Tage)
2	-	791	0	- 2594	1694	25	9
4	-	791	0	- 2594	2200	25	9
6	2	2571	1780	- 814	2706	25	9
8	3	2841	2050	- 554	3212	25	9
10	3	3385	2594	0	3718	25	9
C ₈ H ₁₇ NH ₂	5	3136	2345	-	-	25	1/24
	3	3863	3072	+ 478	4224	65	9
	4	4332	3541	+ 947	4730	65	11
	5	4933↑	4142	+ 1548	5236	65	9
16	7	5023↓	4232	+ 1638	5236	65	9
18	5	5490↑	4699	+ 2105	5742	65	9
	5	5547↓	4756	+ 2162	5742	65	9
	6	5803↑	5012	+ 2418	6248	80	12
20	6	5962↓	5171	+ 2577	6248	80	12
	9	6201	5410	+ 2816	6754	80	12

↑ = Schichtabstand nach längerer Lagerung bei Raumtemperatur

↓ = Schichtabstand sofort nach der Abkühlung von ca. 100°C auf Raumtemperatur

* n-Alkanol VOCl-Komplexe mit senkrecht stehenden Alkylketten in all-trans-Konformation wurde wie für die Aminkomplexe (Seite) berechnet.

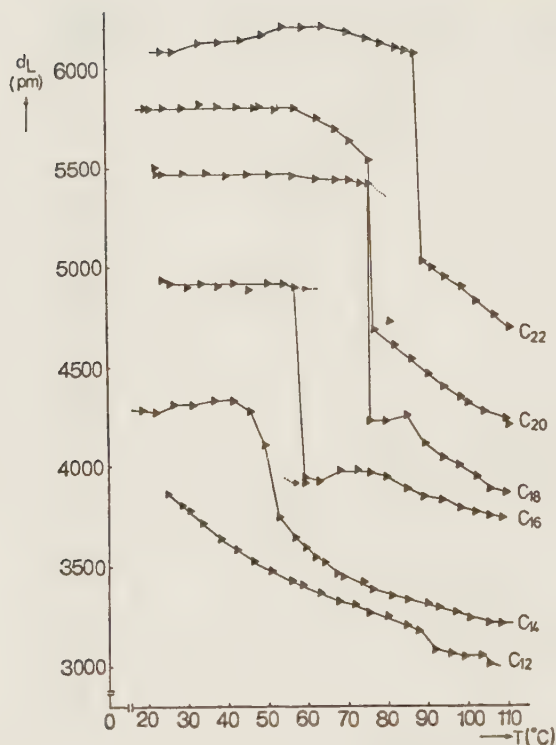


Abb. 38 Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes des $C_xH_{2x+1}OH \cdot VOCl$ -Komplexes

im Alkanol-VOCl-System allerdings häufiger Hemmungen und Hysteresen auf. Beim Abkühlen stellt sich meistens der ursprüngliche Wert zunächst nicht ein; nur durch längere Lagerung bei Raumtemperatur erhält man ihn zurück. Beim Hexadecanol-Komplex sind die Verhältnisse allerdings umgekehrt (Abb. f; Anhang). Allgemein liegt die α/β -Umwandlungstemperatur deutlich niedriger als die β/α -Umwandlung beim Aufheizen. In der Abb. 39 sind die Umwandlungstemperatur β/α und α/β gegen n_C des Alkohols aufgetragen. Zum Vergleich sind auch die Schmelzpunkte der Alkanole mit aufgenommen. Es fällt auf, daß sich die α/β -Umwandlungstemperaturen und die Schmelzpunkte meistens nur wenig unterscheiden.

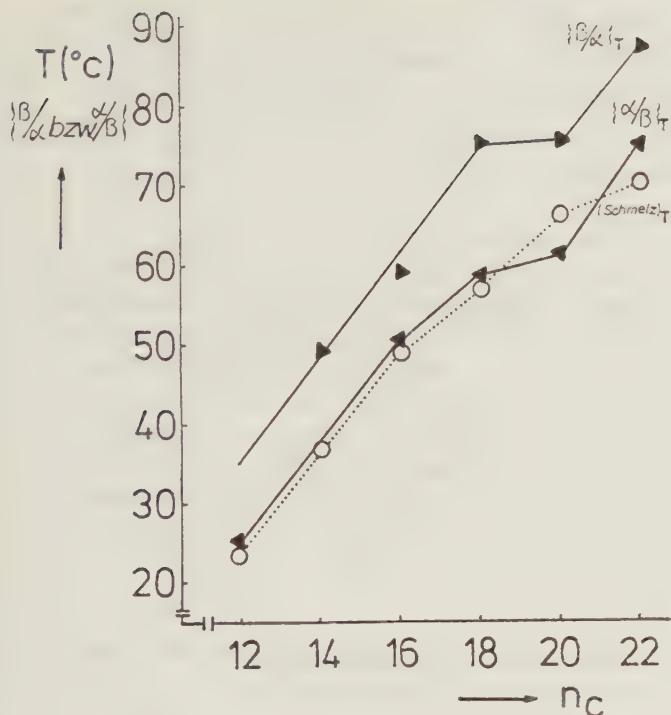


Abb. 39 Abhängigkeit der Umwandlungstemperatur (β/α bzw. α/β) gegen n_C des Alkanols

Im Detail unterscheiden sich die Alkanolkomplexe der Schichtsilicate und des VOCl_3 deutlich. Die typischen β_i/β_{i+1} -Umwandlungen mit stufenweisen Abstandsverkürzungen fehlen in den VOCl_3 -Systemen. Im Gegenteil sind für die Docosanol- und Tetradecanolkomplexe sogar stufenweise Abstandserhöhungen zu beobachten ($n\text{-C}_{22}\text{H}_{45}\text{OH}$ -Komplex: + 40 pm bei 30 °C, + 80 pm bei 49 °C; $n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}\text{OH}$ -Komplex: + 60 pm bei 24 °C).

Es ist noch ungeklärt, warum sich hier die verschiedenen Alkohole so unterschiedlich verhalten. Da die Abstände bei sehr langer Lagerung nach der Abkühlung von 110 °C auf Raumtempe-

ratur reproduzierbar sind, erscheint eine Störung durch die Substitutionsreaktion



unwahrscheinlich. Nach sehr langem Tempern bei 120 °C macht sie sich allerdings deutlich bemerkbar.

Ein im Detail abweichendes Verhalten findet man auch bei alkoholärmeren Phasen. Als Beispiel dafür sind in der Abb. 40 die Schichtabstände des gesättigten $\text{n-C}_{18}\text{H}_{37}\text{OH-VOCl}$ -Komplexes ($\text{ROH} : \text{VOCl} \approx 0,54 : 1$) mit denen einer Alkoholdefizitphase ($\text{ROH} : \text{VOCl} \approx 0,36 : 1$) verglichen. Die β/α -Umwandlung ist zwar noch klar zu erkennen, die Absolutbeträge unterscheiden sich jedoch um 1522 pm (β -Phase) bzw. 1055 pm (α -Phase). Von der Darstellung her könnte dieser "alkoholärmere" Komplex auch ein 1 : 1-Mischkomplex aus Octadecanol und Hexylamin sein ($d_{\text{beob.}} = 4025 \pm 21 \text{ pm}$ (20°); $d_{\text{beob.}} = 1/2 (d_{\text{C}_{18}\text{OH}} + d_{\text{C}_6\text{NH}_2}) = 3865 \text{ pm}$).

Ob regelmäßige Mischkomplexe allgemein solche Phasenumwandlungen eingehen, muß noch näher untersucht werden.

Bei der β/α -Umwandlung wird Alkohol aus dem Schichtzwischenraum ausgequetscht. Dies geht sehr deutlich aus den Alkoholgehalten hervor, die unter der Annahme berechnet werden, daß die Dichte im Schichtzwischenraum die gleiche ist wie im freien Alkohol (Tab. 22). Die verschiedenen d -Werte d_{max} , $d_{\beta\omega}$, d_{α} , d_{α} und d_{min} sind im Anhang von der Abb. 3 dargestellt.

Im Bereich von C_{14}OH bis C_{22}OH lassen sich die α_0 -Werte beim Aufheizen durch eine Gerade $y = 176 x + 1144$ mit $r^2 = 0,99$ beschreiben; die mittlere Steigung beträgt also 176 pm/ CH_2 -Gruppe. Dies bestätigt, daß man auch hier bimolekulare Schichten annehmen muß. Bei all-trans-Konformation müßte die Kette unter 44° geneigt sein. Es ist allerdings wenig wahrscheinlich, daß die Kette bei der hohen Temperatur noch all-trans-Konformation hat. Eine all-gauche- 4_1 -Helix hatte eine mittlere

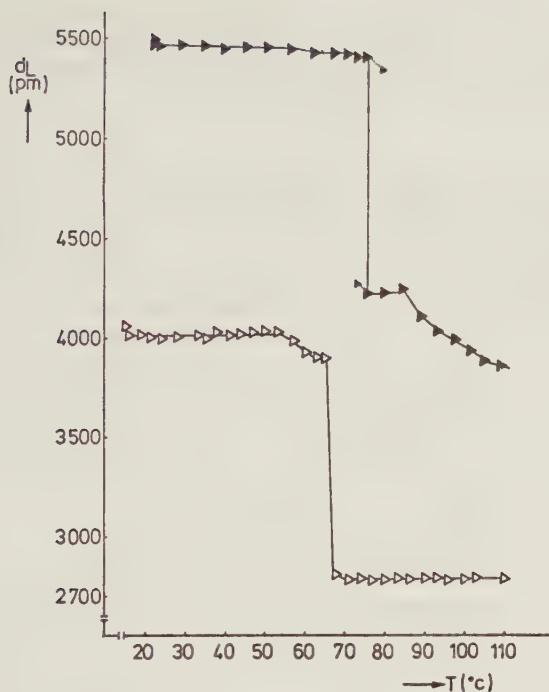
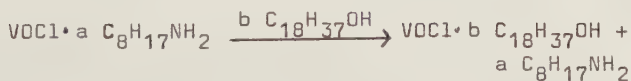
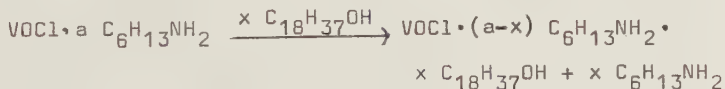


Abb. 40 Temperaturabhängigkeit des $\text{VOCl} \cdot n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{OH}$ -Intercalationskomplexes

► = Einwirkungsdauer 9 Tage,



▷ = Einwirkungsdauer 2 Stunden



re Steigung von 180 pm/CH_2 . Bei der Unsicherheit, mit der die α_1 -Werte entnommen werden können, liegt der Unterschied von 4 pm/CH_2 innerhalb der Fehlergrenze. Die 4_1 -Helix erscheint daher plausibel, denn als all-gauche-Konformation hat sie hohe Konformationsenergie. Der aus dem Alkoholgehalt berechnete

Tab. 22 Alkanolgehalte der $\text{VOCl} \cdot n\text{C}_x\text{H}_{2x+1}\text{OH}$ -Komplexe

$n\text{-C}_x\text{H}_{2x+1}\text{OH}$	Mole $n\text{-C}_x\text{H}_{2x+1}\text{OH}$ pro Mol VOCl in den Systemen mit				
x =	$d_{\max}$	$d_{\beta\omega}$	$d_{\alpha_1}^{\rightarrow}$	$d_{\alpha_1}^{\leftarrow}$	$d_{\min}$
12	0,52	-	-	-	0,37
14	0,51	0,51	0,41	-	0,35
16	0,54	0,52	0,40	0,41	0,38
18	0,54	0,53	0,39	0,38	0,35
20	0,55	0,50	0,41	0,39	0,36

$d_{\max}$ = höchste beobachtete d-Werte

$d_{\beta\omega}$ = d-Wert vor der β/α -Umwandlung

$d_{\alpha_1}^{\rightarrow}$ = d-Wert bei der β/α -Umwandlung

$d_{\alpha_1}^{\leftarrow}$ = d-Wert bei der α/β -Umwandlung

$d_{\min}$ = niedrigste beobachtete d-Werte

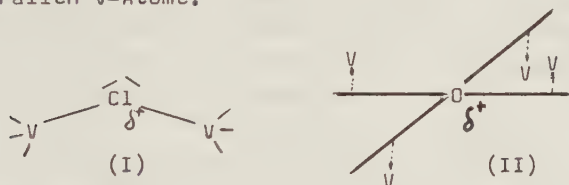
Flächenbedarf ($= 31,2 \cdot 10^4 \text{ pm}^2$) ist damit verträglich. Ausgehend von einer Packungsdichte von ca. $22 \cdot 10^4 \text{ pm}^2/\text{Alkylkette}$ bei senkrechter Packung gestreckter Ketten ($22 \cdot 10^4 \text{ pm}^2/\text{Alkylkette}$ z.B. in den meisten Silicaten), errechnen sich für die 4_1 -Helix $31,6 \cdot 10^4 \text{ pm}^2/\text{Kette}$.

Die Extrapolation auf die C-Atomzahl $n_C = 0$ ergibt 1144 pm. Dieser Wert ist nur 47 pm höher als der d-Wert des $\text{VOCl} \cdot \text{NH}_3$ -Komplexes (1097 pm). Setzt man diesen Wert als Meßpunkt zur Berechnung der Ausgleichsgerade mit ein, so erhält man $y = 178 x + 1102$; $r^2 = 1$. Auch für diese Gerade ist der r^2 -Wert gut. Der mittlere Anstieg nähert sich mit dem theoretischen Wert für die 4_1 -Helix.

Die Frage, warum die Schichtengitter MOX zur Intercalation befähigt sind, ist noch unklar. Ein ionogener Bindungsanteil

kann einen merklichen Beitrag an Solvatationsenergie liefern. Es scheint aber, daß auch annähernd stöchiometrische Präparate reagieren und daß lediglich die Aktivierungsenergie der Keimbildung besonders groß ist(22,55).

Einen Beitrag zur Intercalation könnte auch die Wechselwirkung zwischen den als Gastmoleküle aufgenommenen Lewisbasen und den Cl- und O-Atomen liefern, wenn letztere eine positive Formelladung tragen. In der Struktur ist jedes Chloratom 2-bindig (I), jedes O-Atom 4-bindig (II). Nachbarn sind in allen Fällen V-Atome.



Bei einem kovalenten Bindungsanteil V-Cl bzw. V-O sollte das Cl bzw. O eine positive Formelladung erhalten. Einen Hinweis in dieser Richtung könnten ESCA-Spektren geben. Die Ergebnisse für VOCl sind in der Abb. 41 und der Tab. 23 zusammengefaßt. Die Interpretation ist aber nicht einfach, weil Daten geeigneter Vergleichsverbindungen fehlen. Sicher ist, daß die Werte für Cl 2p (200,1 eV) und O 1s (532,9 eV) relativ hoch sind. Dies stimmt mit der Annahme einer Positivierung dieser Atome überein.

Tab. 23 Bindungsenergie verschiedener Oxide und Chloride

		V 2p 3/2	O 1s	Cl 2p
VOCl		518,3	532,9	200,1
V_2O_3	(56)	516,6	-	-
V_2O_4	(56)	516,6	-	-
RuO	(57)	-	529,9	-
RuO_2	(57)	-	529,3	-
RuO_3	(57)	-	530,7	-
MoO_2	(58)	-	530,7	-

MoO ₃	(57)	-	530,3	-
NiO	(57)	-	529,9	-
Ni ₂ O ₃	(57)	-	531,7	-
Ni(OH) ₂	(57)	-	531,7	-
WO ₃	(59)	-	531,0	-
Ga ₂ O ₃	(60)	-	531,4	-
SiO ₂	(61)	-	{ 531,2 }	-
	(62)	-	{ 533,2 }	-
As ₂ O ₃	(60)	-	{ 531,6 }	-
		-	{ 532,2 }	-
Muscovit-Mica	(61)	-	533,2	-
Kaolinit 1	(61)	-	533,3	-
Kaolinit 2	(61)	-	532,4	-
Kaolinit 3	(61)	-	532,7	-
Molekular Sieve	(61)	-	532,3	-
SbCl ₅ in Lösungsmittel z. B. CCl ₄	(62)	-	-	200,0
Au ₂ PtCl ₄	(63)	-	-	199,4
WCl ₄ B ₂	(63)	-	-	199,3
MoCl ₃ (NO)	(63)	-	-	199,5
ReCl ₂ B ₄	(63)	-	-	198,4

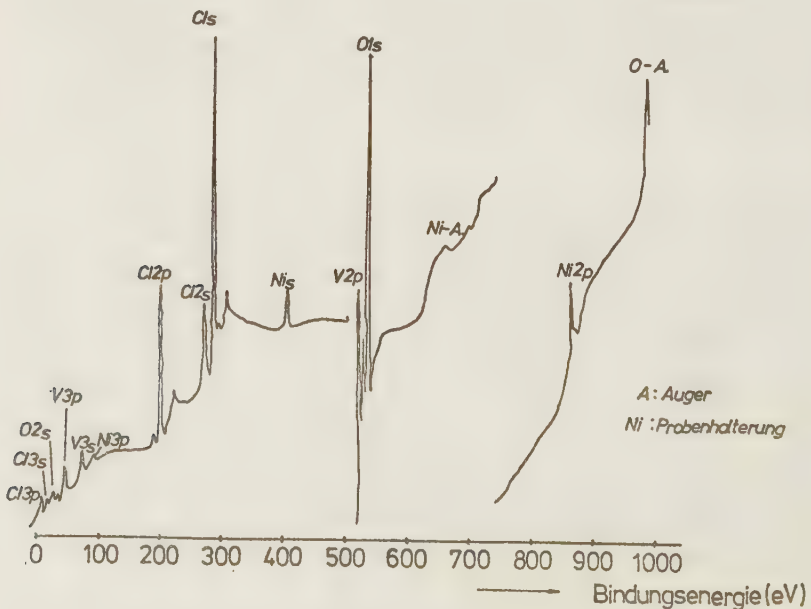


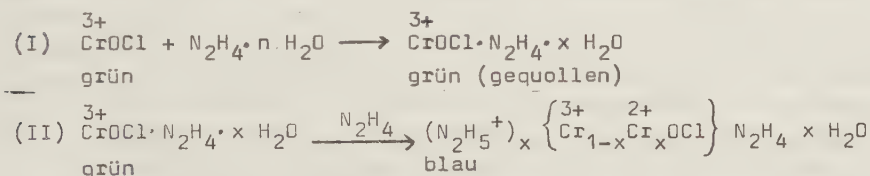
Abb. 41 Übersicht XPS-Spektrum von VOCI

2.3. Chrom(III)oxidchlorid-Einlagerungsverbindungen

Über CrOCl -Derivate sind in der Literatur keine Angaben zu finden. Selbst eine NH_3 -Verbindung wurde nicht beschrieben. Tatsächlich ist es auch mir zunächst nicht gelungen, mit Ammoniak, Pyridin, Hexylamin oder Formamid durch einfache Kontaktreaktion einen CrOCl -Intercalationskomplex zu erhalten. Dies ist verwunderlich, weil CrOCl mit TiOCl , VOCl und FeOCl isotyp ist. Erst bei Anwendung eines starken Reduktionsmittels wie Hydrazinhydrat wurde eine Reduktion beobachtet; sie verläuft sehr schnell und es bildet sich ein Komplex mit einem Schichtabstand von 1200 pm ($d: 428$ pm). In diesem sind allerdings (001)-Interferenzen verbreitert um die (hk0)-Reflexe kaum mehr zu beobachten.

In der Tab. 24 sind Hydrazinhydrat-Intercalationskomplexe verschiedener Wirtsgitter miteinander verglichen. Es fällt auf, daß die Schichtaufweitung bei CrOCl um ca. 36 % größer ist als bei TiOCl und VOCl , aber sehr ähnlich wie im VSe_2 und anderen Dichalkogeniden.

Der einfache Hydrazin- CrOCl -Intercalationskomplex ändert sich sehr rasch. Die grünen Kristalle des Wirtsgitters quellen unter Hydrazinhydratlösung stark auf, bleiben dabei aber zunächst grün. Nach kurzer Zeit ändert sich die Farbe nach blau. Dies spricht für eine Reaktionsfolge



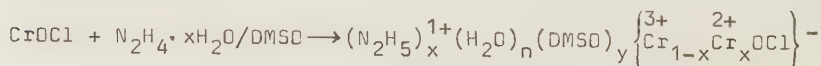
Der oben angegebene Schichtabstand stammt von der blauen Form. Solange x sehr klein ist, bleibt die Farbe noch grün. Wird x größer, entsteht allmählich die Farbe von Cr(II) -Verbindungen. Wahrscheinlich tritt auch in der Stufe I schon eine geringfügige Reduktion auf. Sie ist wahrscheinlich die Voraussetzung dafür, daß überhaupt eine Einlagerung stattfindet.

Tab. 24 Einlagerungsverbindungen von MOCl , Übergangsmetallchalkogenide und Kaolinit mit Hydrazinhydrat (Reaktionstemperatur = 20°C)

Wirtsgitter	Schichtabstand (pm)	Schichtaufweitung (pm)
TiOCl	1119	313
VOCl	1107	316
CrOCl	1200	428
TiS_2 (37)	960	389
TiSe_2 "	994	395
ZrS_2 "	1210	628
ZrSe_2 "	1130	514
HfS_2 "	983	400
VSe_2 "	1015	410
NbS_2 "	884	288
NbSe_2 "	956	329
TaS_2 "	986	397
TaSe_2 "	1021	392
Kaolinit (36)	1042	322

Bei der Reaktion von CrOCl mit einer Lösung von N_2H_4 in wäßrigem DMSO ($0,1 \text{ ml } \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} : 1 \text{ ml DMSO}$) bildet sich ein grüner Komplex mit einem Schichtabstand von 1371 pm. Die Schichtaufweitung ist hier wesentlich höher als mit Hydrazinhydrat allein. Es ist anzunehmen, daß DMSO aufgenommen wird. Wie der Vergleich in der Tab. 25 zeigt, ist die Schichtaufweitung bei FeOCl und $\text{Na}_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_n\text{TiS}_2$ (64) ähnlich.

Die Ergebnisse sprechen dafür, daß hier eine Reaktion



stattgefunden hat. Daß keine Farbänderung auftritt, spricht dafür, daß x sehr klein ist.

Tab. 25 Vergleich verschiedener DMSO-Intercalate

DMSO-Komplexe	CrOCl	FeOCl	$\text{Na}_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_n\text{TiS}_2$
Abstände der C-Achse (pm)	772	792	1151
Schichtabstände der DMSO-Komplexe (pm)	1371	1358	1683
Schichtaufweitung (pm)	599	566	532

Um CrOCl zur Intercalation zu bringen, ist offensichtlich eine partielle Reduktion nötig. Geht diese Reduktion zu weit, wird also die Schichtladung zu hoch, so findet wiederum keine Reaktion mehr statt. Dafür sprechen Versuche in blauem $\text{N}_2\text{H}_5^+(\text{CrOCl})$ die N_2H_5^+ -Ionen gegen RNH_3^+ -Ionen auszutauschen. Sie verliefen negativ (Reaktionsdauer 2 Tage).

Dieses Verhalten steht im Einklang mit den quellungsfähigen Schichtsilicaten, bei deren Vertreter mit zu hoher Ladungsdichte ebenfalls kein Ionenaustausch mehr stattfindet. Die Analogie gilt auch für Na_xTiS_2 und $\text{Na}_{1,0}\text{TiS}_2$. Da die Reduktion mit Hydrazinhydrat leicht zu blauen, also relativ hoch geladenen Produkten führt, erwies sich die Reduktion mit wäßriger blauer CrCl_2 -Lösung als günstiger. In Anwesenheit dieses Reduktionssystems konnte Ammoniak, Pyridin und n-Hexylamin eingelagert werden (Tab. 26).

Tab. 26 Intercalationskomplexe von CrOCl, dargestellt in Gegenwart von wäßriger blauer CrCl_2 -Lösung

Gastkomponenten in CrOCl	Schichtabstand (pm)	Schichtaufweitg. (pm)	Anzahl d. (001)-Interferenz.	Reaktionsbed. Temp. (°C)	Zeit (Tage)
Hexylamin	2573	1801	5	25	10
Pyridin	1287	515	2	25	9
Ammoniak (konz.)	972	200	1	25	9

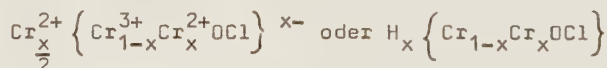
Bei dem entsprechenden Versuch ohne Reduktionsmittel war auch nach 2 Monaten noch kein Umsatz erkennbar. Die für die dabei entstehende nichtstöchiometrische $(\text{Cr}_{1-x}\text{Cr}_x^{2+}\text{OCl})^{x-}$ -Verbindung gefundenen Schichtaufweitungen mit Hexylamin und Pyridin sind denen von FeOCl und TiOCl sehr ähnlich (Tab. 27).

Tab. 27 Vergleich der Schichtaufweitung im CrOCl -System mit Werten von FeOCl , TiOCl und VOCl

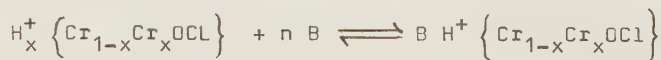
Gastkomponenten	$\text{Cr}_{1-x}\text{Cr}_x\text{OCl}$	FeOCl	$\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_x\text{OCl}$	TiOCl	VOCl
Hexylamin	1801	1809	1192, 1832	1833	1388
Pyridin	515	587	569	--	--
Ammoniak (konz.)	200	234	--	306	306

Mit NH_3 ist die Aufweitung im CrOCl -System relativ klein. Dies könnte mit der Schichtladung zusammenhängen, weil dann bevorzugt NH_4^+ gebunden wäre. Die leicht kürzeren d-Werte bei den CrOCl -Derivaten mit Pyridin und n-Hexylamin könnten ebenfalls mit der zusätzlichen elektrostatischen Wechselwirkung zusammenhängen.

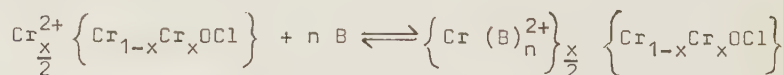
Ob bei der Reduktion des CrOCl -Gitters mit CrCl_2 -Lösung vor der Einlagerung der Base intermediär ein



entsteht, ist unsicher; das reduzierte Gitter reagiert sehr rasch mit den anwesenden Basen. Dies könnte sowohl über die Neutralisationsreaktion



als auch über die Reaktion



erfolgen. Eine Untersuchung konnte bisher nicht herbeigeführt werden.

Die hohe Reaktivität dieses partiell reduzierten Systems erlaubt jedoch, eine Vielzahl von Gastkomponenten einzuführen. Um mit den anderen MOCl -Systemen besser vergleichen zu können, wurde vor allem die Einlagerung von n -Alkylaminen $n\text{-C}_x\text{H}_{2x+1}\text{NH}_2$ mit $x = 1 - 18$ näher studiert.

2.3.1. $\text{CrOCl} \cdot n\text{-Alkylamin-Intercalationskomplexe}$

Für die Einlagerungsreaktion wurden immer einzelne Einkriställchen (ca. 0,5 mm) eingesetzt. Sie wurden in einem Reagensglas ca. 2 Tage mit einer wäßrigen CrCl_2 -Lösung behandelt. Röntgenographisch war dabei keine Veränderung wahrnehmbar. Nach 2 Tagen wurde zu diesem Gemisch das gewünschte Amin gegeben. Die Reaktion konnte an der Dickenzunahme erkannt werden. Für die Untersuchungen wurden einzelne Kriställchen ausgelesen und röntgenographisch untersucht. Es wurde immer ein großer Überschuß von Amin verwendet. Die Ergebnisse der Röntgenanalysen und die Reaktionsbedingungen sind in der Tab. 28 und Abb. 42 zusammengefaßt.

Tab. 28 Schichtabstand der Alkylamin- CrOCl -Komplexe und Reaktionsbedingungen

Alkylamin $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}\text{NH}_2$ $x =$	Anzahl der (001) Interfe- renzen	Schicht- abstand (pm)	Schicht- aufweitg. (pm)	Theoret. Schicht- abstand (pm)	Reaktionsbed. Dauer Temp. (Tage) ($^{\circ}\text{C}$)
2	diffus	--	--	1675	5, 10 25
4	1	2155	1383	2181	10 25
6	5	2573	1801	2687	10 25
8	3	3160	2388	3193	10 25
10	5	3668	2896	3699	10 65
12	7	3467	2695	4202	10 65
14	6	3805	3033	4711	10 65
16	3	4101	3329	5217	10 65
18	9	4310	3538	5723	10 65

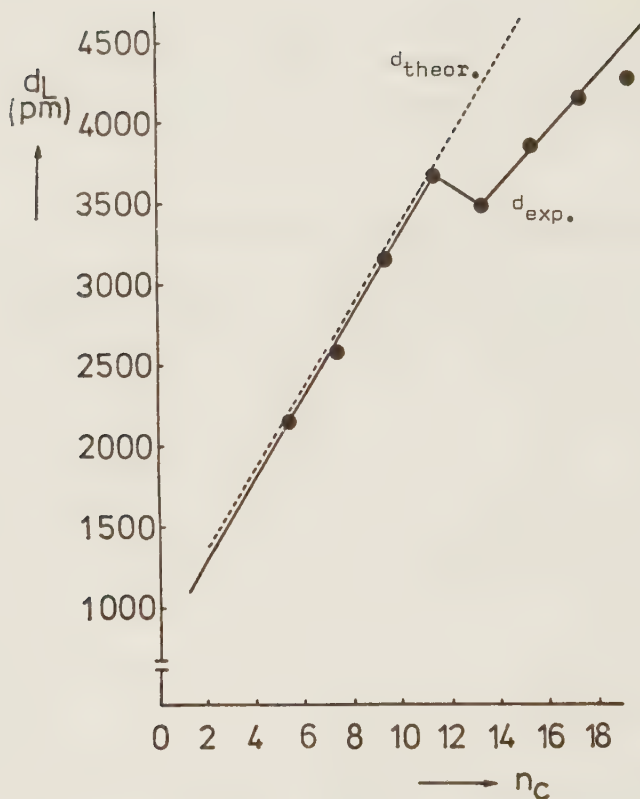


Abb. 42 Schichtabstände der n-Alkylaminkomplexe von CrOCl bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von der C-Atomzahl im n-Alkylamin

In den Pseudo-Drehkristallaufnahmen waren vor allem bei den längerkettigen Aminen zum Teil bis zu 9 (001)-Interferenzen mühelos erkennbar. Da die Röntgenaufnahmen noch Einkristallcharakter hatten, war gleichzeitig der Beweis erbracht, daß die Reaktionen topochemisch verlaufen sind. Eine Ausnahme machten die Versuche mit Methyl- und Ethylamin. In diesen Fällen mußte angenommen werden, daß das CrOCl -Wirtsgitter zerstört wurde. Die (001)-Interferenzen waren sehr stark verbreitert. Dies könnte damit zusammenhängen, daß hier die benutz-

ten Amine jeweils nur in Form von wäßrigen Lösungen (40 % und 33 %) eingesetzt worden waren und daß bei den Einlagerungsversuchen das Wirtsgitter zerstört wurde.

Vom n-Butylamin-Derivat bis zum n-Decylamin-Derivat steigt der Schichtabstand linear mit der Alkylkettenlänge an. Die Abstandserhöhung beträgt 252 pm pro CH_2 -Gruppe, entspricht also streng senkrechtstehenden Bilayern. Von $n_C = 10$ bis $n_C = 12$ tritt ein drastischer Sprung auf. Die n-Dodecylamin-Verbindung hat einen um 199 pm kürzeren Schichtabstand als die n-Decylamin-Verbindung. Die mittlere Abstandszunahme von $n_C = 12$ bis $n_C = 16$ beträgt nur 159 pm/ CH_2 . Dies entspricht bei all-trans-Alkylketten einem Neigungswinkel von ca. 39° .

Die Extrapolation auf $n_C = 0$ führt im Bereich $n_C = 4 - 10$ zu 1146 pm, im Bereich $n_C = 12 - 16$ zu 1565 pm. Eine eingehende Diskussion dieser Steigung wird im Zusammenhang mit der Temperaturabhängigkeit erfolgen.

Temperaturabhängigkeit der d-Werte von Alkylamin-CrOCl-Interkalationskomplexen

Da die Ausbeute an geeigneten CrOCl-Kristallen relativ gering war, wurden die Messungen an einzelnen Kriställchen in der heizbaren Debye-Scherrer-Kamera durchgeführt. In der Abb. 43 sind einige Röntgenaufnahmen bei verschiedener Temperatur dargestellt. Sie zeigt, daß die (001)-Reflexe sehr deutlich und gut auszuwerten sind.

Abb. 43 Pseudo-Drehkristallaufnahmen mit heizbarer Debye-Scherrer-Kamera bei verschiedener Temperatur
($\text{CrOCl} \cdot a \cdot n\text{-C}_{18}\text{NH}_2$)



bei Raumtemperatur: $d = 4310 \pm 58$ pm



bei 60°C : $d = 4430 \pm 22$ pm



bei 110°C : $d = 4909 \pm 22$ pm

Das temperaturabhängige Verhalten der CrOCl -Intercalate unterscheidet sich von dem aller anderen, bisher beschriebenen Amin-Intercalate. Der Schichtabstand erhöht sich mit steigender Temperatur, zum Teil in scharfen Stufen, zum Teil kontinuierlich. Die Ergebnisse der Heiz- und Kühlkurve sind in den Abb. 44 bis 47 dargestellt.

In der Abb. 44 wurden die d -Werte des $\text{CrOCl} \cdot n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2$ -Komplexes als Funktion der Temperatur aufgetragen. Die vollen Punkte ($\blacktriangleright$) wurden bei der Aufheizung, die leeren Punkte ($\triangleleft$) bei der langsamen Abkühlung gemessen. Die Meßwerte sind einigermaßen reproduzierbar. Im Temperaturbereich zwischen ca. 77 und 48 °C findet man eine leichte Hysterese; der Abstandsunterschied beträgt allerdings nur ca. 48 pm.

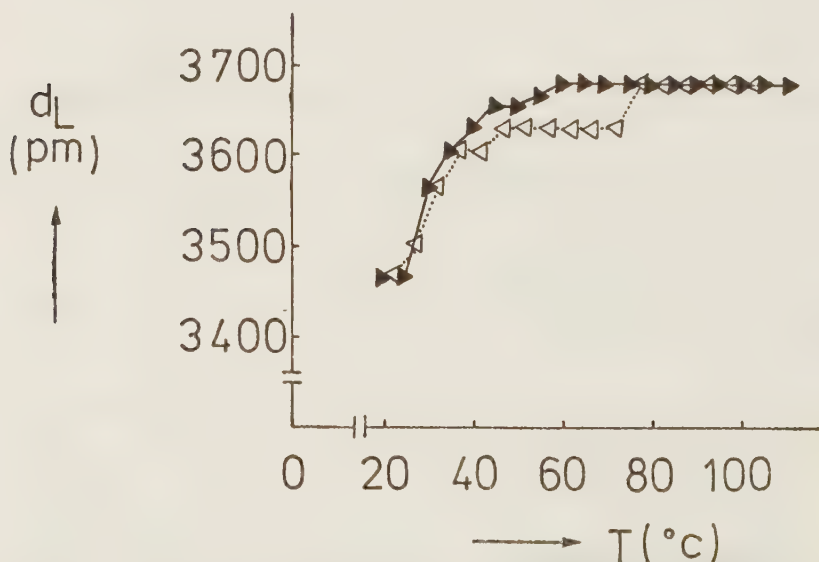


Abb. 44 Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes des $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2 \cdot \text{CrOCl}$ -Komplexes

Im Gegensatz zum Dodecylamin-Komplex erhöht sich der Schichtabstand der Tetradecylamin-Verbindung deutlich stufenweise beim Aufheizen (Abb. 45). Der Schichtabstand bleibt hier beim Abkühlen niedriger als beim Aufheizen. Erst bei Raumtemperatur gelangt man wieder zum ursprünglichen d-Wert zurück.

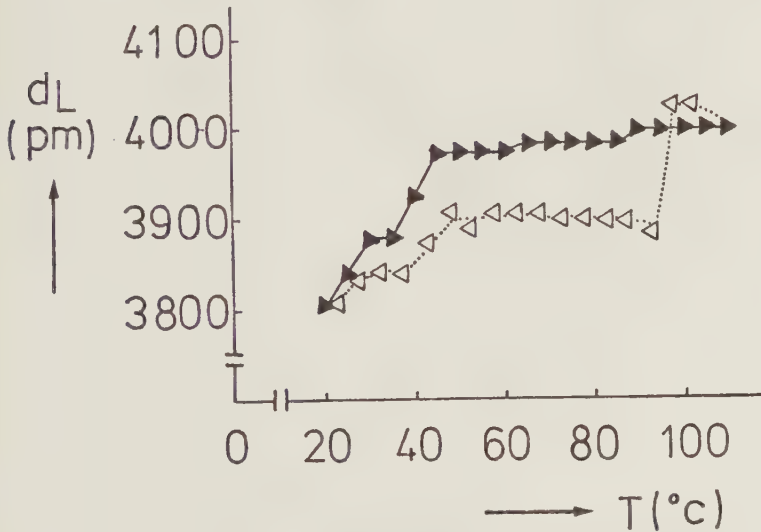


Abb. 45 Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes des $C_{14}H_{29}NH_2$ $CrOCl$ -Komplexes

Beim Hexadecylamin $CrOCl$ -Komplex sind die Stufen bei der Aufheizung und Abkühlung noch deutlicher ausgeprägt (Abb. 46). Im großen und ganzen sind die Werte reproduzierbar. Die erste Stufe findet man bei etwa 30 °C, weitere bei 40 °C, 55 °C, 70 °C und 100 °C. Beim Abkühlen sind die Stufen häufig etwas verschoben. Auch im Octadecylamin-Komplex (Abb. 47) treten ähnliche Stufen auf; die Sprunghöhen sind hier wesentlich größer als bei den bisher beschriebenen $CrOCl$ -Komplexen. Zwischen 40 °C und 50 °C erhöht sich der Abstand beim Aufheizen von 4310 pm auf 4440 pm um 130 pm, bei ca. 63 °C vom Wert 4430 pm auf 4512 pm und schließlich bei 95 °C auf 4900 pm. Beim Abkühlen

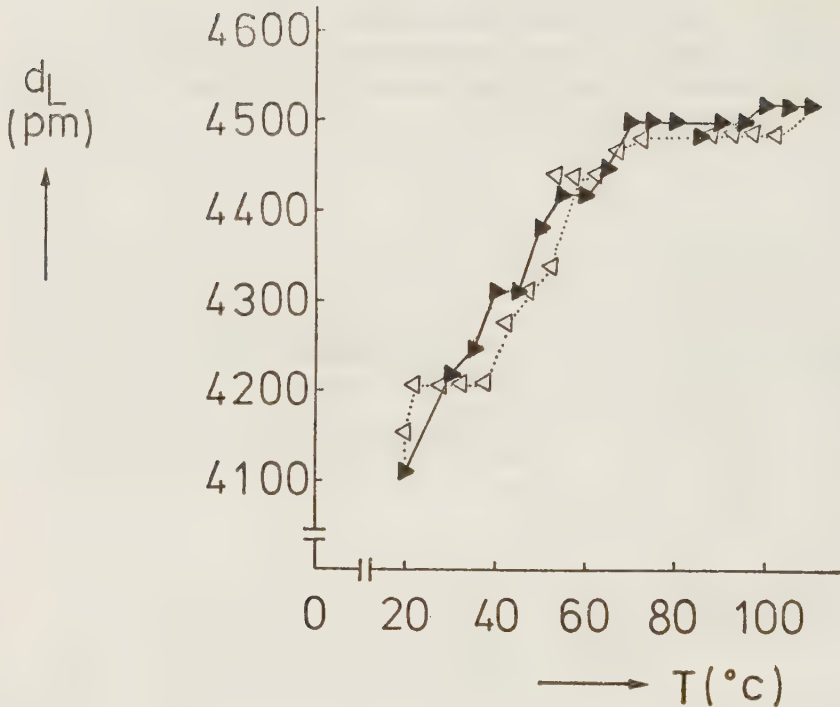


Abb. 46 Temperaturabhängigkeit des Schichtabstands des $C_{16}H_{33}NH_2^+CrOCl^-$ -Komplexes

bleiben die Schichtabstände zunächst höher. Erst bei Raumtemperatur wird der ursprüngliche Wert wieder erreicht.

Für den Hexadecyl- und Octadecylaminkomplex fällt auf, daß die Stufenhöhen der Abstandsänderungen recht ähnlich sind; als Höchstwerte werden 130 pm, als niedrigste Werte 70 pm gefunden. Die häufigste Abstandsänderung beträgt ca. 100 pm, der Mittelwert 99 pm. Dies entspricht Pechholdkinken unter Berücksichtigung der Energiedissipation.

In der Abb. 48 sind für $12 \leq n_c \leq 18$ die jeweils höchsten und niedrigsten d -Werte aufgetragen, die zwischen 20 °C und 110 °C beobachtet wurden.

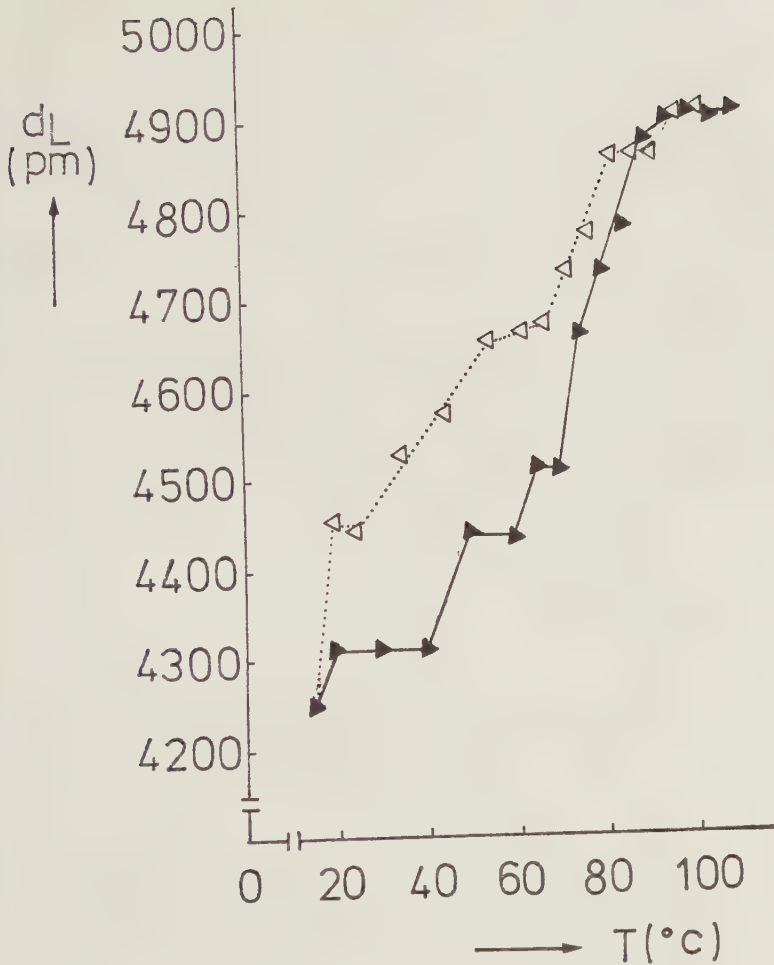


Abb. 47 Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes des $C_{18}H_{37}NH_2^+ CrOCl^-$ -Komplexes.

Es ergaben sich zwei Gerade:

$$d_{\max} = 206,7 n_C + 1194; \chi^2 = 1$$

$$d_{\min} = 141,3 n_C + 1802; \chi^2 = 0,99$$

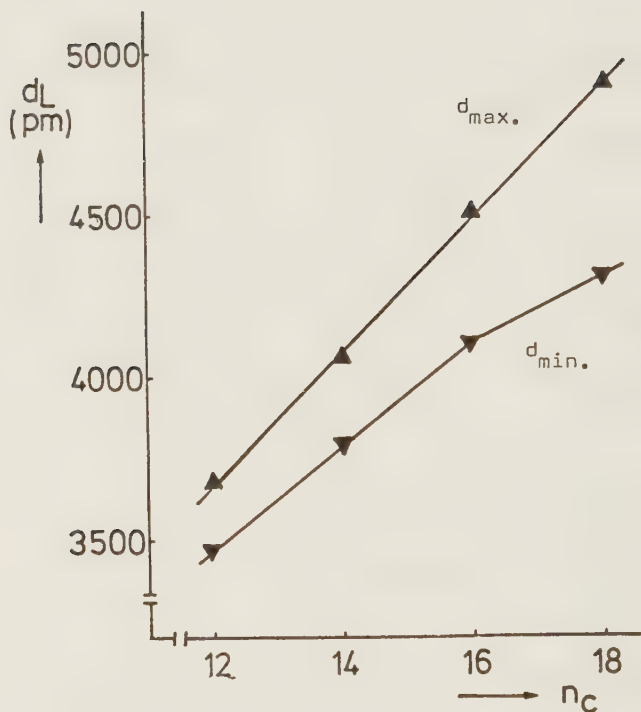


Abb. 48 Zwischen 20 und 110 bzw. 140 °C gemessene höchste (▲) und niedrigste (▼) Schichtabstände der Alkyl-amin·CrOCl-Intercalate als Funktion der Alkylkettenlänge

Für die höchsten Werte beträgt die Steigung 207 pm(CH₂), was einem Neigungswinkel gestreckter Alkylketten von 55 ° entspricht. Für die niedrigsten Werte erhält man entsprechend einen Neigungswinkel von 34 °.

Lässt man dabei den Wert bei $n_C = 18$ unberücksichtigt, wird die Gerade

$$d = 158.5 n_C + 1572 \quad ; \quad r^2 = 1.00$$

etwas steiler (Neigungswinkel = 39°). Die Extrapolation

der beiden Geraden auf $n_c = 0$ liefert für die hypothetischen Ammoniak-Komplexe 1194 pm bzw. 1572 pm. Beide Werte sind höher als der experimentelle Wert für den $\text{NH}_3 \cdot \text{CrOCl}$ -Komplex. Es ist daher anzunehmen, dass nicht die gesamte Alkylkette unter dem berechneten Neigungswinkel geneigt ist, sondern ein kurzen Teil nahe der Schicht sehr viel steiler steht. Damit stimmt auch überein, dass für $4 \leq n_c \leq 10$ nur eine senkrechte Anordnung gefunden wurde.

Aus der Schichtabstandserhöhung errechnet sich für den Bereich $12 \leq n_c \leq 18$ etwa 0.47 ± 0.01 Molekül-Amin pro Formeleinheit für die Phase mit den höchsten Schichtabstand und 0.43 ± 0.01 Moleküle für die Phase bei Raumtemperatur. Im Bereich von $4 \leq n_c \leq 10$ ist der Amingehalt höher; er beträgt 0.53 ± 0.02 Mol./Mol. CrOCl .

Schichtabstandsänderungen zwischen 110 °C und 230 °C:

In der Abb. 49 ist die Aufheizkurve bis ca. 230 °C dargestellt. Im Kurvenverlauf zeigen sich weitere Stufen. Zwischen 220 °C und 240 °C erniedrigt sich der Abstand sehr stark. Dabei tritt Zersetzungsreaktion ein.

Eine Zersetzungsreaktion deutet sich aber schon bei niedrigerer Temperatur an. Kühlt man nämlich nach dem Erhitzen auf 200 °C wieder ab, so bleibt der Abstand niedriger. Die entsprechenden Werte sind in den Abb. $k-\bar{n}$ im Anhang dargestellt. Zur endgültigen Klärung müssen hier noch weitere Versuche durchgeführt werden.

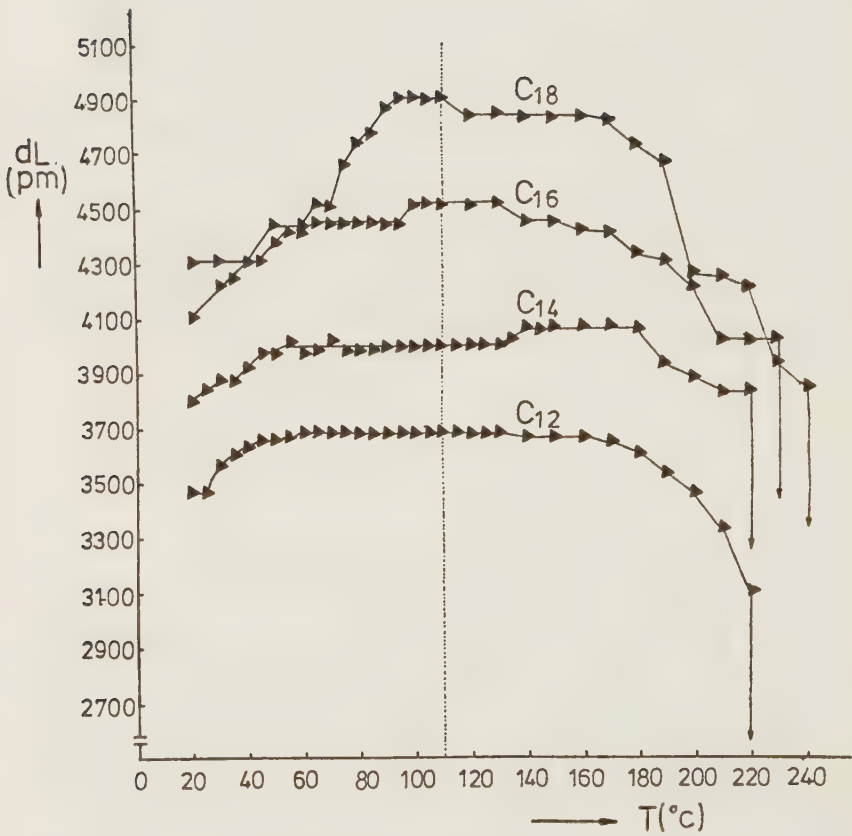


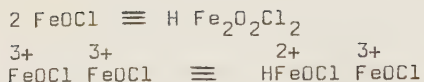
Abb.49 Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes von CrOCl n-Alkylaminkomplexes

2.4. Eisen(III)oxidchlorid-Einlagerungsverbindungen

Vor einigen Jahren haben Koizumi und seine Mitarbeiter veröffentlicht, daß das Eisenoxidchlorid FeOCl mit Pyridin reagiert (65-67) und daß dabei der Einkristallcharakter erhalten bleibt. Die Pyridinmoleküle lagern sich zwischen die Schichten ein, so daß nur die c-Achse um den Platzbedarf der Pyridinmoleküle erhöht wird. Außer mit Pyridin wurden nur noch mit anderen Pyridinderivaten positive Ergebnisse erhalten.

Im Gegensatz zu Koizumi hatten Hagenmüller und seine Mitarbeiter schon 10 Jahr früher gefunden, daß FeOCl mit Ammoniak, Methyl-, Dimethyl- und Trimethylamin, sowie Ethyl-, Diethyl- und Triethylamin reagiert (68). Der Intercalationscharakter dieser Reaktionen war aber nicht erkannt worden. Auf Grund ihrer Erfahrungen mit anderen, gut intercalationsbefähigten Wirtsgitter ist es schließlich Weiß und Sick in unserem Arbeitskreis gelungen, eine Vielzahl anderer polarer Verbindungen, wie Wasser, Formamid, Ammoniak, Amine oder Dimethylsulfid einzulagern (22). Die Reaktivität des FeOCl als Wirtsgitter wird stark erhöht, wenn an Stelle eines streng stöchiometrischen FeOCl ein nichtstöchiometrisches eingesetzt wird. Die Nichtstöchiometrie $\text{M}^+(\text{Fe}_{1-x}^{3+}\text{Fe}_x^{2+}\text{OCl})^{x-}$ kann präparativ bei der Darstellung oder am fertigen Präparat durch Reduktionsmittel oder elektrochemische Reduktion (55,69) erreicht werden.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Einlagerung ohne Reduktionsverfahren durchgeführt. Die durch die Dampfphasen-Transportreaktion gewonnenen FeOCl -Kristalle wurden zunächst mit DMSO, Pyridin und Ammoniak behandelt, welche alle Komplexe bildeten. Der hierbei erhaltene Schichtabstand des Pyridin-Komplexes ist wesentlich größer als der aus der Literatur bekannte (Tab. 29). Die Unterschiede rühren wahrscheinlich von den Unterschieden der Nichtstöchiometrie, oder geringer Wassergehalte im Pyridin her. Die Proben, die für die vorliegende Arbeit verwendet worden waren, zeigten möglicherweise folgende Defekte;



Aus diesem Grund ist es nicht Überraschend, daß die Proben auch mit Ammoniak und Aminen unmittelbar reagieren. Die Zunahme des Schichtabstandes beim Ammoniak-Komplex beträgt nur 236 pm. Das ist geringer als der Raumbedarf bei der NH_3 -Einlagerung im Übergangsmetalldichalkogenid wie zum Beispiel TiS_2 , NbS_2 oder TaS_2 . Bei letzteren wird die Zwischenschichtregion durch Sulfidschichten begrenzt, die innerhalb jeder Schicht dicht angeordnet sind. In der NH_3 - FeOCl -Einlagerungsverbindung ist NH_3 zwischen zwei Cl-Schichten eingelagert, die pseudo-quadratisch mit relativ geringer Dichte aufgebaut sind. Ammoniakmoleküle können deshalb in diese Cl-Schicht eintauchen, was zu dem geringeren Schichtabstandsanstieg führt.

Tab. 29 Intercalationskomplexe von FeOCl
(Schichtabstand FeOCl = 792 pm)

Gastkomponenten	Darstellungsbedingungen (Reaktionszeit bei 20 °C in Std)	Schichtabstände (pm)	
		Eigene Daten	Daten aus der Literatur
Ammoniak	8	1026	1029 ± 17 (68)
DMSO	8	1579	1604 (22)
Pyridin	8	1379 (Einkristall) 1362 (Kristall $\langle 104\mu\text{m} \rangle$)	1368 (22) 1345 (67)
H_3CNH_2	2 8	1141 Zersetzung	Zersetzung (68)
$\text{H}_3\text{CCH}_2\text{NH}_2$	2 5	1187 Zersetzung	1159 ± 22 (68)
$\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$	8	1985	--

Für die DMSO-Einlagerungsverbindung wurde ein Schichtabstand von 1579 pm gefunden, der dem Literaturwert sehr ähnlich ist.

Mit Methyl- und Ethylamin wird der Schichtabstand gegenüber der NH_3 -Verbindung nur geringfügig erhöht (351 pm bzw. 397 pm). Man muß daraus folgern, daß die Molekülachsen C - N bzw.

$$\begin{array}{c} \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{array}$$

parallel zu den FeOCl -Schichten liegen. Mit länger-kettigen Aminen ist die Aufweitung sehr viel größer. Deshalb werden diese im folgenden Kapitel gesondert abgehandelt.

2.4.1. FeOCl -n-Alkylamin-Intercalationskomplexe

Intercalationskomplexe mit Aminen wurden durch die direkte Reaktion von Oxidchloridkristallen mit wasserfreien Aminen gebildet. Mit kurzkettigen Aminen $n\text{-C}_x\text{H}_{2x+1}\text{NH}_2$ ($x = 1 - 10$) erfolgt die Reaktion sogar bei Raumtemperatur sehr schnell. Im Fall von n-Hexylamin verschwanden die (001)-Röntgeninterferenzen des Wirtsgitters zum Beispiel innerhalb der ersten 2 Minuten; die neuen (001)-Interferenzen der Einlagerungsverbindung bildeten sich innerhalb dieses Zeitraums stark aus. Mit langkettigen Aminen ($x = 11 - 18$) wurde die Einlagerungsreaktion zwischen 60 und 70 °C durchgeführt. Der Abschluß der Reaktion wurde mit Hilfe der Röntgendiffraktion kontrolliert. Röntgenanalysen wurden sowohl an Einkristallen als auch an feinteiligen Präparaten durchgeführt. Es wurde eine große Anzahl von (001)-Interferenzen beobachtet, die sehr genaue Messungen der Schichtabstände ermöglichten. Mit integralen (001)-Serien war die Standardabweichung bei Raumtemperatur in der Größenordnung von ± 60 pm. Gelegentlich wurden größere Standardabweichungen im Bereich der Phasenumwandlungstemperatur oder bei schnellerer Abkühlung beobachtet. Der Grund liegt hierbei wahrscheinlich in einer statistischen Sequenz verschiedener Schichtabstände innerhalb der einzelnen Kristalle.

Die Intercalationskomplexe mit NH_3 , CH_3NH_2 und $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ zersetzen sich langsam bei Lagerung bei 20 bis 60 °C und Anwesenheit von Wasser. Abhängig von der Temperatur und dem Wassergehalt bilden sich amorphes $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{FeO}(\text{OH})$ oder $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Die Schichtabstände vergrößern sich beträchtlich bei Reaktion mit Aminen, die 4 oder mehr Kohlenstoffatome je unverzweigte Kette besitzen. Die genauen Werte hängen von der Temperatur und der Vorbehandlung ab.

In der Abb. 50 wird der Anstieg des höchsten ($\blacktriangle$) und des niedrigsten ($\blacktriangledown$) Schichtabstandes im Temperaturbereich von 15 bis 110 °C in Abhängigkeit von der Kettenlänge gezeigt. Zum Vergleich sind die Werte von Weiß und Sick (22) an nichtstöchiometrischen FeOCl mit $\text{RNH}_3^+/\text{RNH}_2$ -Mischung angegeben.

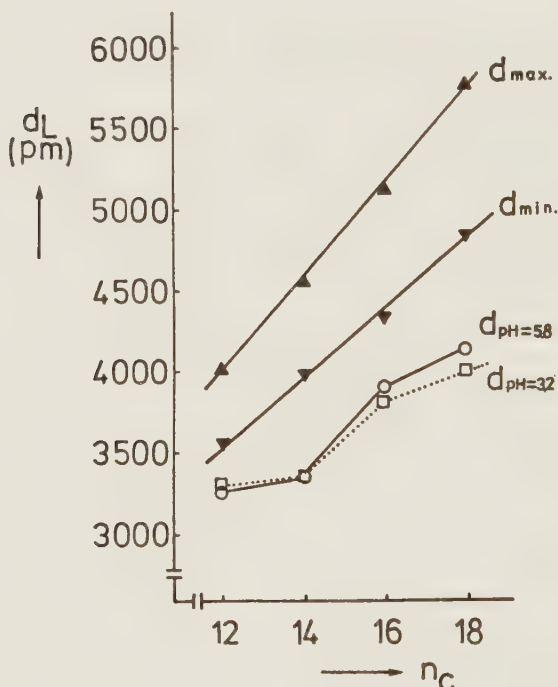


Abb. 50 Abhängigkeit des Schichtabstandes von der Alkylkettenlänge des eingelagerten Amins.

- $\blacktriangle$ = höchster beobachteter Wert (ca. Raumtemperatur)
- $\blacktriangledown$ = niedrigster beobachteter Wert (ca. 110 °C)
- $\square, \circ$ = Werte nach Weiß und Sick

Im Gegensatz zu diesen Ergebnissen liegen die eigenen Werte bei $n_C = 8 - 18$ auf einer Geraden. Der mittlere Anstieg beträgt 272,4 pm/C-Atom für die größten Schichtabstände bzw. 216,6 pm/C-Atom für die kleinsten Schichtabstände.

Der maximale Anstieg in einer Monoschicht beträgt 126,5 pm, wenn die Ketten in all-trans-Konformation senkrecht zu den Schichten sind. Es kann deshalb angenommen werden, daß Doppelschichten vorliegen. Aus dem Verhältnis von 216,6 : (2 x 126,5) kann ein durchschnittlicher Neigungswinkel von $\alpha = 58,8^\circ$ für den Fall des kleineren Schichtabstandes berechnet werden. Extrapolation nach $n_C = 0$ führt zu 944,5 pm für ein hypothetisches $\text{NH}_3\text{-FeOCl}$. Der gemessene Wert für $\text{FeOCl} \cdot x \cdot \text{NH}_3$ liegt bei ca. 1026 pm.

Der durchschnittliche Anstieg von 272 pm/C-Atom für die Gerade $d_{\text{max}} = f(n_C)$ ist größer als der theoretische Wert von 253 pm bei Doppelschichten mit gestreckten Ketten in senkrechter Anordnung. Extrapolation nach $n_C = 0$ würde nur zu 467 pm für das hypothetische $\text{NH}_3 \cdot \text{FeOCl}$ führen.

Erst mit Octadecylamin erreicht der absolute d-Wert den berechneten Schichtabstand für eine Anordnung mit senkrecht stehenden Bilayer in den all-trans-Ketten. Der Anstieg kann erklärt werden durch einen allmählichen Zuwachs des Neigungswinkels oder durch Ketten in einer Gauche-Bindungsstruktur, wobei die Gauche-Bindung mit zunehmender Anzahl von Kohlenstoffatomen in Richtung der CH_3 -Endgruppen wandert.

Bei dem n-Hexylaminpräparat treffen sich die Schichtabstände zweier Serien bei 2601 ± 5 pm. Daraus können die in Abb. 51 gezeigten Anordnungen zur Auswahl gestellt werden. Der Neigungswinkel von ca. $58,8^\circ$ liegt ziemlich nahe beim theoretischen Winkelwert, der für all-trans-Ketten mit dem leeren d-Orbital des Amin-Stickstoff senkrecht zu den Schichten abgeleitet wird.

Die elektronischen Wechselwirkungen der NH_2 -Gruppe mit der Schicht können mit zunehmender Kettenlänge bei niedrigen Temperaturen durch die Van der Waals'sche Kraft der langen Ketten übertroffen werden. In Gauche-Block-Strukturen nach Abb. 50 kann entweder der Anteil in der Amin-Endgruppe oder in der CH_3 -Endgruppe geneigt sein. Im letzteren Fall sollte der An-

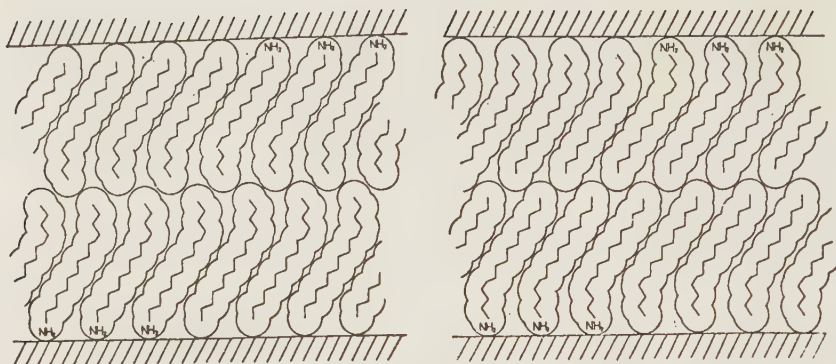


Abb. 51 Gaucheblockstrukturmodell für die Anordnung von Alkylaminmolekülen im Schichtzwischenraum von FeOCl

stieg im Schichtabstand beim Übergang von ungerader zu gerader Anzahl der Kohlenstoffatome alternieren. Dies wurde experimentell beobachtet (Tab. 30 und Abb. 52). Die Alternation ist wahrscheinlich auf Grund der Kettenlänge von der Kettenlänge bei ungeradzahligen Aminen nicht sehr regelmäßig.

Tab. 30 Einlagerungsverbindungen von FeOCl mit n-Alkylamin (Werte von Messungen an Einkristallen)

Gast- komponenten $C_xH_{2x+1}NH_2$ $x =$	Darstellungs- bedingungen		Schichtabstände (pm)				
	Reakt. Temp. (°C)	Reakt. Zeit (Std.)	beob. (a)	$\frac{\text{gerad}}{\text{unger.}}$	$\frac{\text{unger.}}{\text{gerad}}$	berech. (b)	Δd (a - b)
6	20	5	2601	143	241	2707	- 106
7	20	6	2744			2960	- 216
8	20	8	2985	191		3213	- 227
9	20	10	3176	363	3466	- 290	
10	20	8	3539		195	3719	- 180
11	20	10	3734	271	3972	- 238	
12	70	8	4005		4225	- 220	

Gast- komponenten $C_xH_{2x+1}NH_2$ x =	Darstellungs- bedingungen		Schichtabstände (pm)				
	Reakt. Temp. (°C)	Reakt. Zeit (Std.)	beob. (a)	gerad unger.	unger. gerad	berech. (b)	Δd (a - b)
12	70	8	4005	176	368	4225	- 220
13	70	24	4181			4478	- 297
14	70	8, 24	4549	329		4731	- 182
15	70	24	4878		4984	- 106	
16	70	8, 24	5119	227	5237	- 118	
17	70	8, 24	5346		5490	- 144	
18	70	8, 24	5709 5774 Pulver	428	5743	+ 31 - 34	

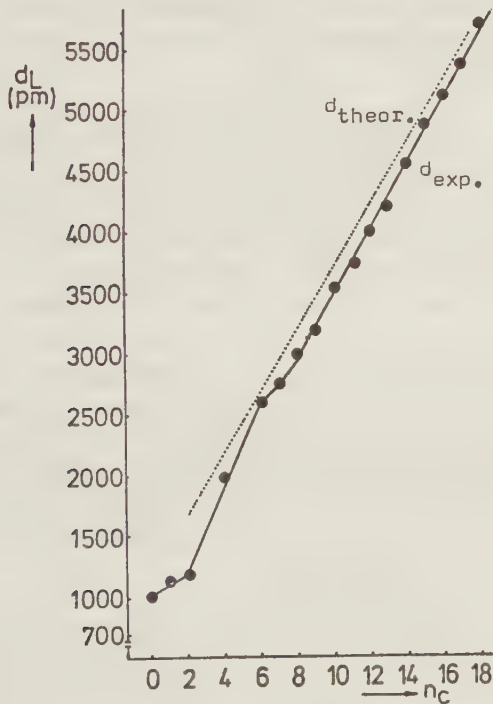


Abb. 52 Schichtabstände von $FeOCl$ n -Alkylaminkomplexen bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von der Kettenlänge

Temperaturabhängige Phasenänderung bei n-Alkylamin-Eisen(III)-oxidchlorid-Intercalaten

Die Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände ist an Hand der $C_{12}NH_2^-$, $C_{14}NH_2^-$, $C_{16}NH_2^-$ und $C_{18}NH_2^-$ -Komplexe in Abb. 53 aufgezeigt. Aufheizungs- und Abkühlungszyklen ergeben jedesmal identische Endwerte bei 20 und 110 °C. Dazwischen jedoch wird kinetische Hemmung und Hysterese beobachtet. Die Änderung der Schichtabstände steht in unmittelbarer Beziehung zu der Änderung der Packungsdichte der Alkylketten. Das Maximalverhältnis von Amin zu $FeOCl$ liegt für 20 °C bei $0,54 \pm 0,02$ bzw. für 105 bis 110 °C bei $0,46 \pm 0,02$. Bei einem Defizit an freiem Amin ergibt sich ein ähnliches thermisches Verhalten, ausgenommen die höchsten Schichtabstände bei niedriger Temperatur (Abb. 54).

Bei allen Proben gibt es einen bevorzugten Schichtabstand, insbesondere bei den Aufheizphasen, der über einen weiten Temperaturbereich konstant bleibt. Das Molverhältnis dieser Phasen liegt nahe bei 1 : 0,52.

Der Raumbedarf einer senkrecht zu den Schichten stehenden Alkylketten ist nicht kommensurabel mit der Größe des Wirtsgitters in der a·b-Ebene. Im Fall des Molverhältnisses von 0,54 findet man einen Flächenbedarf der Alkylkette von $26,94 \cdot 10^4 \text{ pm}^2$. Er ist etwas größer als derjenige in Glimmern oder anderen Schichtsilicatkomplexen.

Bei einem bevorzugten Schichtabstand schneiden sich die Aufheizungs- und Abkühlungskurven. Überraschenderweise wurden die Schichtabstände beim Abkühlen größer als diejenigen beim Aufheizen, wenn die Proben bei Raumtemperatur gelagert werden. Dies könnte darauf hindeuten, daß sich beim Abkühlen zunächst metastabile Phasen ausbilden, die sich dann bei der Lagerung in eine dichtere Packung zurückorientieren.

Die Schnittpunkttemperatur ist nahezu linear abhängig von der Länge der Alkylketten ($n-C_{12}NH_2$: ca. 22 °C, $n-C_{14}NH_2$: ca. 33 °C, $n-C_{16}NH_2$: ca. 43 °C und $n-C_{18}NH_2$: ca. 65 °C). Bei Temperaturen

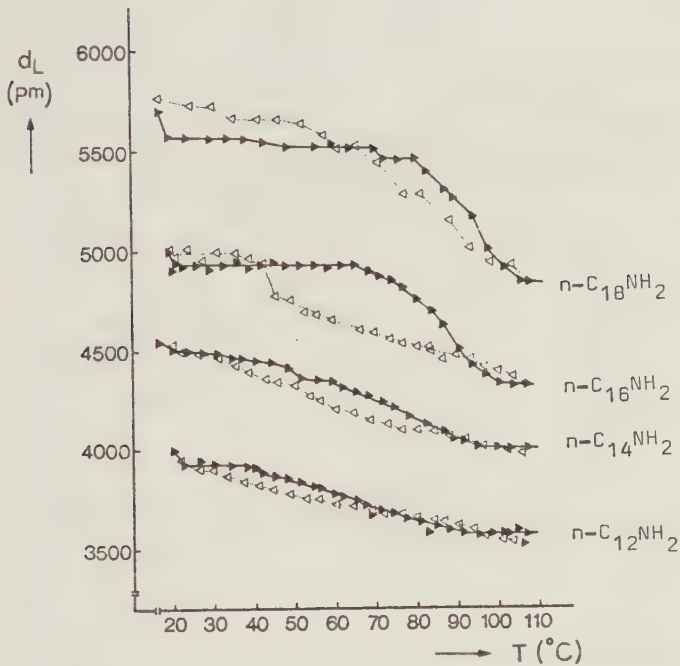
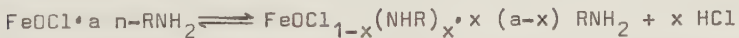


Abb. 53 Temperaturabhängigkeit des Schichtabstands des FeOCl *n*-Alkylaminkomplexes

Über 110 °C oder bei längerer Hitzezufuhr bei 110 °C gewinnt die Substitutionsreaktion



zunehmend Bedeutung. In diesem Fall können die ursprünglichen Schichtabstände beim Abkühlen nicht wieder erreicht werden. Die Proben zeigen oft ein 2-Phasenverhalten mit zwei unabhängigen, integralen (001)-Serien.

Die Substitutionsreaktion ist im IR-Spektrum im Bereich von 200 bis 600 cm⁻¹ sehr gut zu erkennen (Abb. 55). Im reinen FeOCl tritt eine Bande bei 482 cm⁻¹ (Fe-O-Streckschwingung) und eine zweite bei 269 cm⁻¹ (Fe-Cl-Streckschwingung) auf. Diese

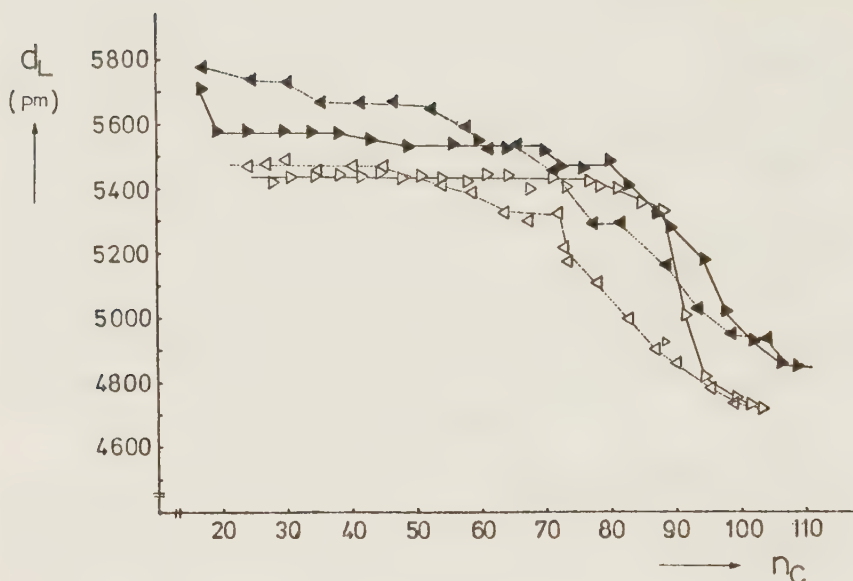


Abb. 54 Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes des $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{NH}_2 \cdot \text{FeOCl}$ -Komplexes

▲, ▲ = Aminreiche Phase

△, △ = Amindefizit-Phase

Banden verändern sich nur wenig, wenn n -Octylamin bei 20°C intercaliert wird. Erhitzt man dagegen 24 Stunden auf 120°C tritt eine dritte Bande bei 356 cm^{-1} auf, die wahrscheinlich einer Fe-N -Schwingung entspricht.

Im Vergleich zu den langkettigen Derivaten der Schichtsilicate (70), Uranmicas (71) oder Übergangsmetallchalkogenide (72) ist das thermische Verhalten der Alkylamin FeOCl -Intercalate wesentlich komplizierter. Die Komplexität wird hauptsächlich durch die Struktur der Zwischenschichtregion und die unkomensurablen Dimensionen der paraffinähnlichen Strukturen mit den Wirtsgittern bedingt.

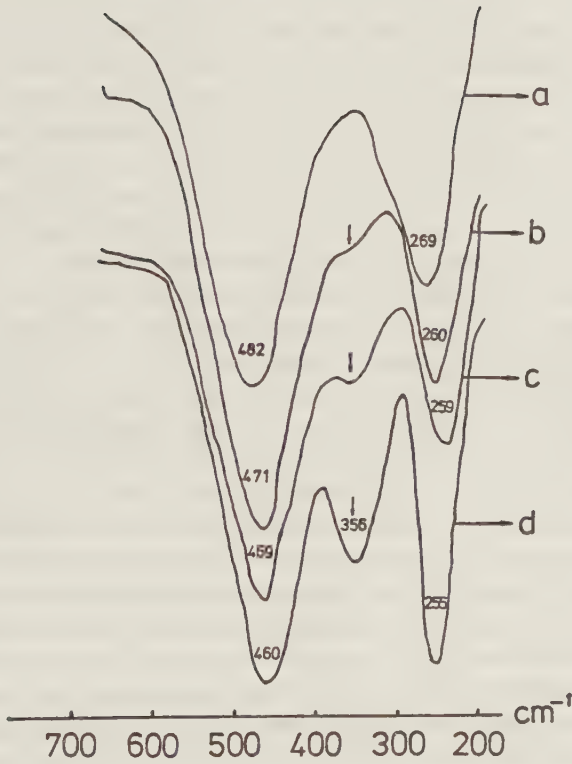


Abb. 55 IR-Spektrum von $\text{FeOCl} + n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_2$ (Nujol-Methode)

a. reines FeOCl

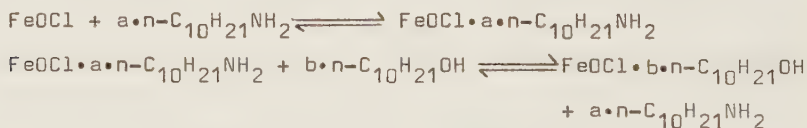
b. $\text{FeOCl} + n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_2$ 7 Stunden bei 20°C

c. $\text{FeOCl} + n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_2$ 10 Stunden bei 120°C

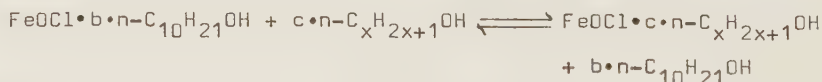
d. $\text{FeOCl} + n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_2$ 24 Stunden bei 120°C

2.4.2. FeOCl-n-Alkanol-Intercalationskomplexe

Wie bei den anderen Oxidhalogeniden konnten auch mit FeOCl-Alkanolkomplexe hergestellt werden. Die Alkanol reagieren zwar nicht direkt mit FeOCl, lassen sich aber durch die bei anderen intercalationsfähigen Wirtsgittern bewährte Verdrängungsreaktion oder "Propping Open"-Methode bequem herstellen. Zur Präparation der Alkanol-Intercalate wurden zunächst n-Alkylamin-FeOCl-Komplexe in direkter Reaktion gewonnen und dann das eingelagerte Amin durch mehrmalige Behandlung mit einem Überschuß des gewünschten Alkanols verdrängt. Der n-Decylamin-FeOCl-Komplex hat sich dabei als Zwischenstufe besonders günstig erwiesen. Er wurde durch Umsatz von FeOCl mit einem großen Überschuß von $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_2$ in geschlossenem Gefäß bei Raumtemperatur innerhalb eines Tages quantitativ gebildet. Zur Überführung in den Alkanolkomplex wurde das überschüssige Amin noch flüssig in Filterpapier abgepreßt. Der trockene Rückstand des Aminokomplexes wurde röntgenographisch kontrolliert (Schichtabstand einheitlich 3539 pm) und dann mit einem großen Überschuß von n-Decylalkohol vermischt. Die Suspension wurde ca. 48 Stunden bei Raumtemperatur gehalten, anschließend in einer Heiznutsche abgesaugt und der Rückstand erneut in überschüssigem Decanol suspendiert. Das Ganze wurde solange wiederholt, bis sich die Lage und Intensität der (001)-Interferenzen nicht mehr veränderte. Die Darstellung entspricht also dem Reaktionsschema



Andere Alkohole wurden durch Verdrängung des Decanols nach



erhalten.

Die Abb. 56 zeigt den Verlauf einer Verdrängung von n-Decanol durch n-Octanol. Der Schichtabstand der Ausgangsverbindung (3460 pm) erniedrigt sich zunächst rasch und erreicht nach fünf

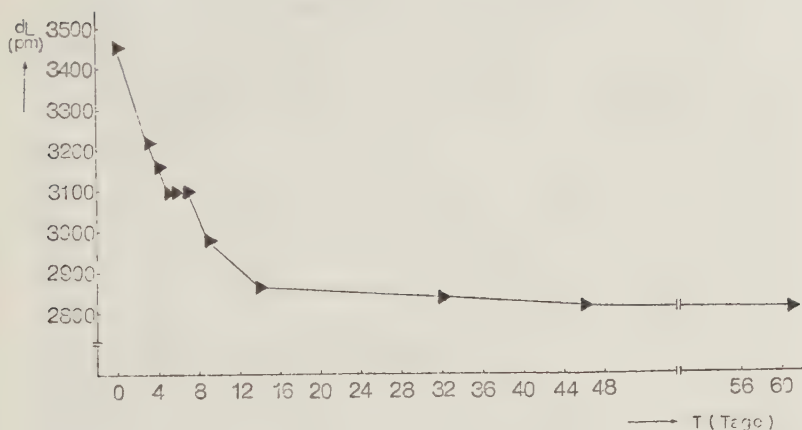


Abb. 56 Verlauf einer Verdrängung von n-Decanol durch n-Octanol

Tagen ein Plateau bei 3100 pm. Er ändert sich bei weiterer Einsinkung des Alkanols über 48 Stunden nicht mehr, so daß der Eindruck entsteht, die Reaktion wäre beendet. Bei noch längerer Kontaktzeit fällt aber dann der Schichtabstand erneut ab und nähert sich sehr langsam dem Endwert von 2807 pm. Nach 46 Tagen ist ein Wert von 2818 pm, nach 61 Tagen von 2812 pm erreicht. Das Plateau bei 3100 pm entspricht einem 1 : 1-Komplex von n-Decanol und n-Octanol. Diese Mischkomplexe werden später noch ausführlich behandelt. Um den topochemischen Charakter der Interkalations- und Verdrängungsreaktionen zu beweisen, wurde die Mehrzahl der Reaktionen an Einkristallen durchgeführt und röntgenographisch kontrolliert. Die Ergebnisse der Alkanolverdrängungsreaktion sind in der Tab. 31 und Abb. 57 dargestellt.

Mit lnagkettigen Alkanolen ($11 \leq n_C \leq 18$) wurde die Einlagerungsreaktion zwischen 60 und 70 °C durchgeführt. Der Abschluß der Reaktion wurde mit Hilfe der Röntgendiffraktion kontrolliert. Es wurde eine große Anzahl von (001)-Interferenzen beobachtet, die genaue Messungen der Schichtabstände ermöglichten. Als Beispiel dafür ist in der Abb. 58 das Röntgendiagramm des $\text{FeOCl} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{OH}$ -Komplexes dargestellt.

Tab. 31 n-Alkanol-Intercalate von FeOCl , durch Verdrängung aus dem $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_2$ -Komplex hergestellt.

Eingelagerte Alkanole $n\text{-C}_x\text{H}_{2x+1}\text{OH}$ $x =$	beobacht. Schichtabstand d_L (pm)	berechn. Schichtabstand d_t (pm)	Abstandsveränderungen * $\Delta d = d_L - d_o$ (pm)	beobachtete (001)-Interferenzen
2	1748	1695	- 1791	3
4	2067	2201	- 1472	3
6	2128	2707	- 1411	3
8	2816	3213	- 723	5
10	3469	3719	- 70	7
12	3665	4225	+ 126	7
14	4161	4731	+ 622	7
16	4717	5237	+ 1178	8
18	5297	5743	+ 1758	7

* = d_o von $\text{FeOCl} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_2 = 3539$ pm

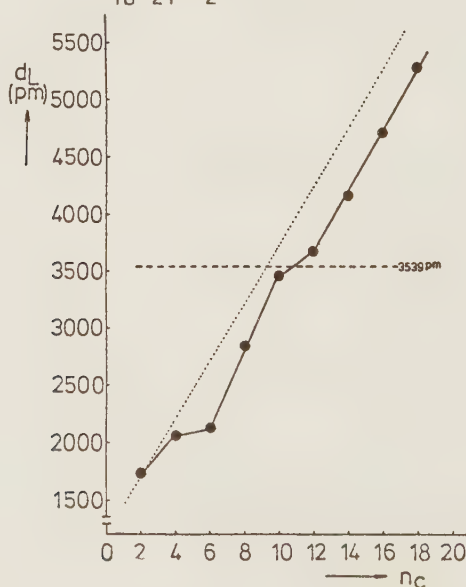


Abb. 57 Schichtabstände von FeOCl -n-Alkanolkomplexen bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von der C-Atomzahl der Alkanole

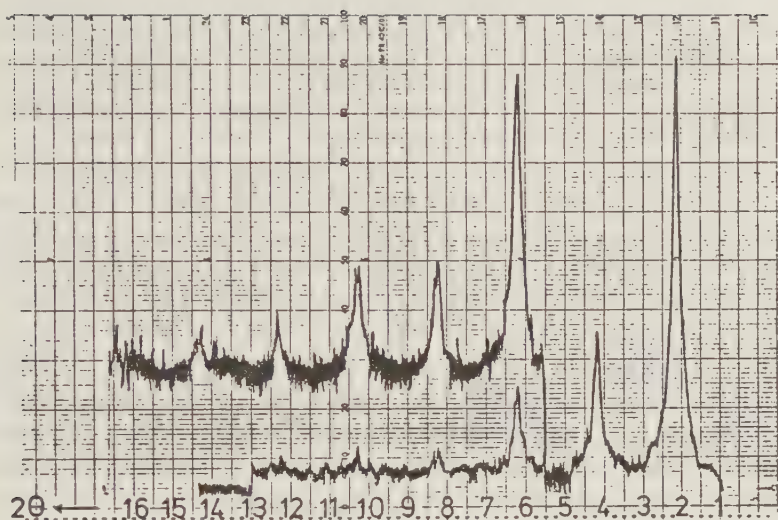


Abb. 58. (001)-Interferenzen des $\text{FeOCl} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{OH}$ -Komplexes

Mit integralen (001)-Serien war die Standardabweichung bei 4161 pm in der Größenordnung von $\pm 12 \text{ pm}$.

Die Schichtabstände sind stark temperaturabhängig. In der Abb. 59 sind die zwischen 15 °C und 110 °C gemessenen Maximal- und Minimalwerte über der C-Atomzahl aufgetragen. Dabei ergeben sich für die n-Dodecyl-, n-Tetradecyl-, n-Hexadecyl- und n-Octadecylalkohol-Komplexe zwei annähernd parallele Gerade

$$\text{Gerade I : } d_{\text{max}} = 259 \quad n_{\text{C}} + 654; \quad \gamma^2 = 1$$

$$\text{Gerade II : } d_{\text{min}} = 276 \quad n_{\text{C}} + 134; \quad \gamma^2 = 1$$

Eine Steigung von 259 pm/CH_2 entspricht einer Anordnung der Alkylketten in einer bimolekularen Schicht, in welcher die Kettenenden von C_{12} aufwärts senkrecht zu den FeOCl -Schichten stehen und all-trans-Konformation haben. Diese Komplexe haben die Zusammensetzung $\text{FeOCl} \cdot 0,5 \cdot n\text{-C}_{2x+1}\text{OH}$. Die Absolutbeträge der Schichtabstände sind allerdings kürzer als die unter der Annahme berechneten, daß die Alkylketten in ihrer Gesamtlänge all-trans-Konformation haben und senkrecht zu den Schichten stehen. Dem ent-

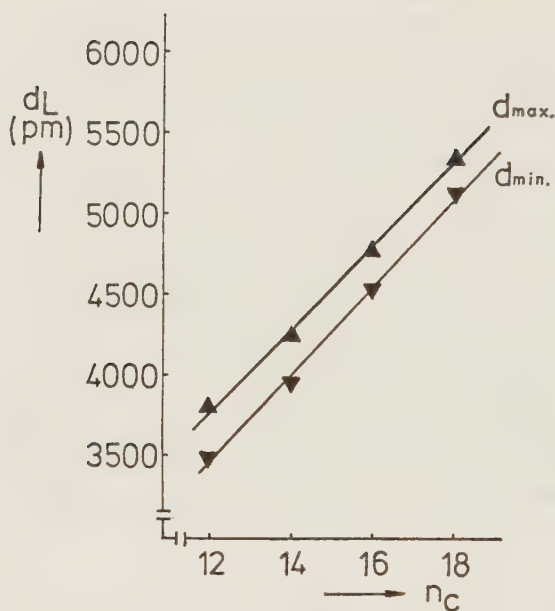


Abb. 59 Zwischen 20 und 110 °C gemessene höchste und niedrigste Schichtabstände der Alkanol-FeOCl-Intercalate als Funktion der Alkylkettenlänge

spricht auch, daß eine Extrapolation der Schichtabstände auf die C-Atomzahl Null nicht die Dicke der Wirtsgitterschicht ergibt, sondern Null oder sogar einen negativen Wert. Damit stimmt weiter überein, daß die mittlere Abstandszunahme vom n-Hexanolkomplex zum n-Decanolkomplex ca. 532 pm/CH₂ beträgt, also größer ist als der theoretische Maximalwert für tetramolekulare Schichten. Kurzkettige Alkanole müssen daher verknäuelte oder mit ihrer Längsachse zu den Schichten geneigt sein und sich mit steigender Kettenlänge aufrichten oder entfalten. Einen Hinweis darauf geben die relativ kleinen Schichtabstände für den Ethanol-, den n-Butanol- und den n-Hexanolkomplex.

Die zur Darstellung angewandte Verdrängungsreaktion geht besonders gut, wenn länger-kettige Alkohole eingeführt werden sollen, denn das Gleichgewicht der Intercalation ungleich langer Moleküle liegt bis zu n-C₁₆H₃₃OH immer weit auf der Seite der länger-kettigen Moleküle. Die Verdrängung langkettiger Alkanole

durch wesentlich kürzere ist daher langwieriger und es ist nicht sicher, ob bei einer Reaktionsdauer von drei Monaten von $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$ abwärts ein quantitativer Austausch überhaupt erreicht wurde.

Da die Steigung der Geraden mit den niedrigsten Schichtabständen die im Temperaturbereich zwischen 15 und 110 ° im Kontakt mit überschüssigem Alkanol gemessen werden, ebenfalls 259 pm/ CH_2 beträgt, müssen auch in diesen Bilayerschichten vorliegen, in denen die Kettenenden vom Kohlenstoff 12 an aufwärts all-trans-Konformation haben und senkrecht zu den FeOCl -Schichten stehen. Der konstante Differenzbetrag zur Geraden für die alkoholreichsten Phasen entspricht mit 254 pm genau der Projektion von 2 C-C-Bindungen auf die Kettenlängsachse ($= 2 \times 126,5 \text{ pm}$). Diese Verkürzung läßt sich am einfachsten damit deuten, daß in jedem Kettenpaar der Bilayer 2 Pechhold-Kinken der Konformation ...t t g t g t t... eingebaut sind (73). Ohne Energiedissipation entlang der Ketten beträgt die theoretische Verkürzung dafür 253 pm.

Man könnte auch annehmen, daß die Gitterkontraktion mit einer Reaktion

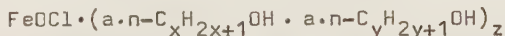


zusammenhängt, die S. Kikawa, et al mit Methanol bei 110 °C nachgewiesen haben (74). Dagegen spricht, daß im IR-Spektrum die OH-Streckfrequenz erhalten bleibt und die Schichtabstandsänderungen beim Abkühlen wieder zu den alten Schichtabständen zurück führen.

Nach unseren Erfahrungen tritt die Reaktion unter HCl-Abspaltung mit länger-kettigen Alkoholen erst bei Temperaturen über 130 °C und bei Gegenwart von H_2O -Spuren auf. Da das entstehende HCl-Gas entweicht, ist die Reaktion beim Abkühlen nicht reversibel.

Mischkomplexe mit ungleich langen Alkoholen

Wie bereits erwähnt, treten bei der gegenseitigen Verdrängung unterschiedlich langer Alkanole in der Schichtabstand-Reaktionszeit-Kurve Haltestrecken auf. Die Schichtabstände bei diesen Haltestrecken entsprechen annähernd dem Mittelwert aus dem Abstand der Ausgangsphase und der Endphase, bzw. dem Abstand in Komplexen, in welche Alkohole der gemittelten C-Atomzahl intercaliert werden. Bei großen Unterschieden in den C-Atomzahlen werden die Abweichungen größer. Der Zusammenhang deutet darauf hin, daß Mischkomplexe



besonders begünstigt sind. Entsprechende Mischintercalate können auch direkt durch Behandlung mit den entsprechenden Alkalolgemengen erhalten werden.

a. $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{OH} - n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH} - \text{Mischintercalat}$: $d = 2966 \text{ pm}$

$$n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{OH} - \text{Intercalat} \quad : d = 2816 \text{ pm}$$
$$\frac{1}{2} (d\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{OH-Inter-} + d\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH-Inter-}) : d = 2799 \text{ pm}$$

calat
 2128 pm

calat
 3469 pm

b. $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$ - $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}$ - Mischintercalat : $d = 3098 \text{ pm}$

$$\frac{1}{2} (d\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{OH-Inter-} + d\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH-Inter-}) : d = 3134 \text{ pm}$$

calat
 2816 pm

calat
 3469 pm

c. $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH} - n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}\text{OH} - \text{Mischintercalat}$: $d = 3644 \text{ pm}$

$$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{OH} - \text{Intercalat} \quad : d = 3665 \text{ pm}$$

Bei der Verdrängungsreaktion werden die Mischintercalate bevorzugt dann gebildet, wenn ein längererkettiger Alkohol durch einen kürzerkettigen verdrängt wird. Solange der Verdrängungsgrad gering ist, treten in der Bilayeranordnung der eingelagerten Alkanole statistisch verteilte Hohlräume auf (Abb. 60b), deren Volumen der Kettenlängendifferenz proportional ist und

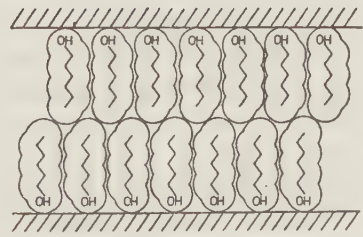
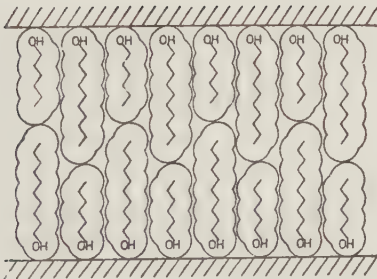
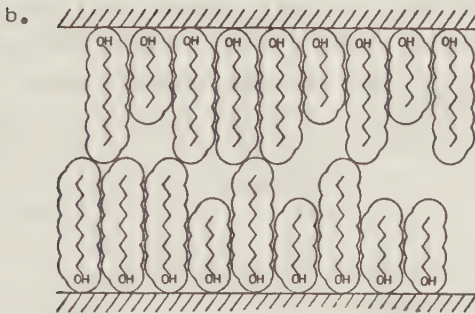
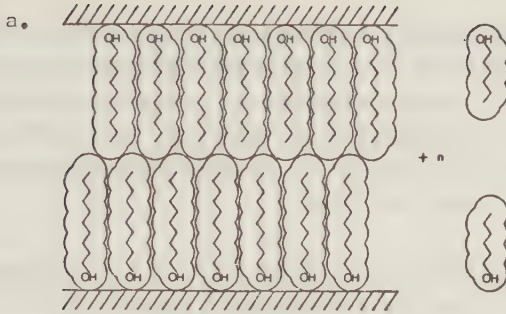
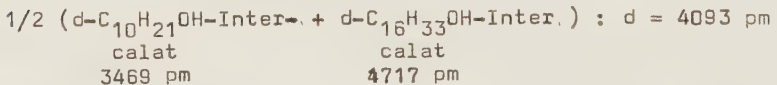


Abb. 60 Verdrängung eines länger-kettigen Alkanols durch einen kürzeren

davon abhängt, wie häufig Paarungen lange Kette/lange Kette, kurze Kette/kurze Kette und lange Kette/kurze Kette auftreten. Die Ordnung der ungleich langen Ketten innerhalb der Bilayer zu Paaren bietet energetische Vorteil(71,75) und führt beim geeigneten Molverhältnis unter Abstandserniedrigung zur definierten geordneten Mischphase (Abb. 60c).

Beim Verdrängen eines kürzerkettigen Alkanols durch einen längeren läuft die Keimbildung besonders langsam ab. Die Ausbildung eines regelmäßigen 1:1-Mischintercalates ist energetisch ungünstiger und deshalb nicht so gut zu beobachten (Abb. 61). Auch bei der Verdrängung mit den Alkoholgemischen erreichen die Mischintercalate (1:1) häufig nur etwas kleinere Schichtabstände als die Mittelwerte der beiden reinen Systeme, wie z.B.



oder

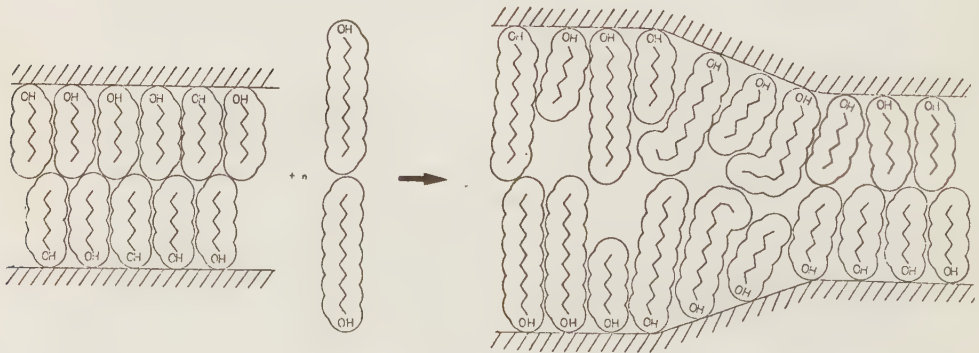
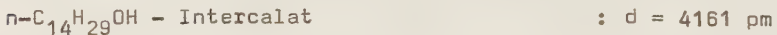


Abb. 61 Verdrängung eines kürzerkettigen Alkanols durch einen längeren

Der kinetische Verlauf der Verdrängung kürzerkettiger durch längerkettige und längerkettiger durch kürzerkettige ist dabei nicht nur von der absoluten Geschwindigkeit her, sondern auch vom Verlauf her völlig verschieden. Details hierzu werden in einer gesonderten Arbeit behandelt werden.

Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände von n-Alkanol-FeOCl-Intercalaten

Die Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände von $n\text{-C}_x\text{H}_{2x+1}\text{OH-FeOCl-Komplexen}$ mit $x = 12, 14, 16$ und 18 ist in der Abb. 62 dargestellt. Mit $x = 12$ und $x = 14$ nimmt der Abstand mit steigender Temperatur nahezu linear ab. Beim Aufheizen und Abkühlen werden innerhalb der Fehlergrenze identische Werte beobachtet. Der mittlere lineare Ausdehnungskoeffizient in C-Richtung beträgt für den $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OH-Komplex}$ zwischen 23 und 110°C $-5,8 \cdot 10^{-4} (\text{C}^{-1})$. Beim $n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}\text{OH-Komplex}$ beginnt der lineare Bereich erst bei ca. 41°C . Zwischen 41 und 110°C ergibt sich für die lineare Ausdehnung $-7,2 \cdot 10^{-4} (\text{C}^{-1})$. Im $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH-Komplex}$ ist der lineare Bereich noch enger, er reicht nur von ca. 50 bis 110°C und hat den Wert $-6,8 \cdot 10^{-4} (\text{C}^{-1})$. Zwischen 67 und 110°C beträgt der Koeffizient für den $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{OH-Komplex}$ $-7,0 \cdot 10^{-4} (\text{C}^{-1})$. Im $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{OH-Komplex}$ sind aber über den ganzen Bereich hinweg Stufen angedeutet.

Bei niedrigen Temperaturen sind sie besonders deutlich. Überraschend findet man beim Abkühlen häufig zunächst höhere Abstände als beim Aufheizen von Präparaten, die längere Zeit bei Raumtemperatur gelagert waren. Offensichtlich stellt sich zunächst ein metastabiler höherer Wert ein; beim Lagern kontrahiert sich dann die eingelagerte Bilayer zu einer dichteren Packung unter Schichtabstandsverkürzung. Die Kontraktion liegt zwischen 90 und 110 pm. Zur Deutung dieses Betrages bieten sich mehrere Möglichkeiten an: Einbau einer Pechhold-Kinke (76) oder Umorientierung der Endgruppen. Eine Unterscheidung ist nicht möglich. Die Beobachtung, daß im C_{16} - und C_{18} -Komplex der

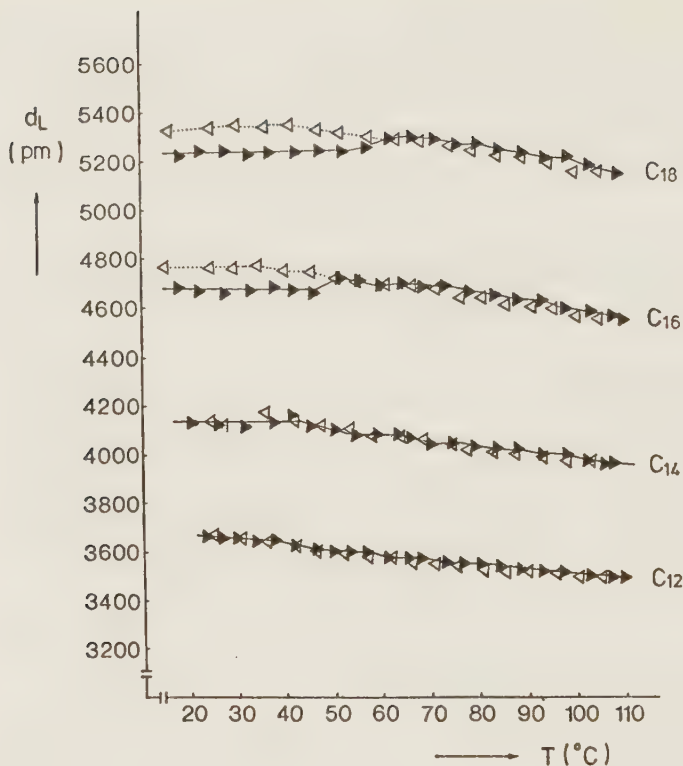


Abb. 62 Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes der ROH-FeOCl-Komplexe

Abstand beim Erwärmen zwischen 48 und 50 bzw. 55 und 62 °C erhöht wird, spricht gegen Kinken.

In den Bilayerintercalaten von Silicaten (43,47), Übergangsmetalldichalkogeniden (41) oder Graphitoxiden treten mehrere scharfe Kinktransformationen auf, die durch das Verkürzungsincrement (exp. 80 – 120 pm, theoret. 102 pm), die Umwandlungsenthalpie (exp. 0,73 – 0,78 kcal/mol, theoret. 0,83 kcal/mol), die Umwandlungsentropie (exp. 2,33 – 2,39 kcal/mol, theoretisch 2,44 – 2,59 kcal/mol) für die C₁₄-Kette und die kettenlängeabhängige kritische Kinkenkonzentration charakterisiert sind (47). Diese Umwandlungen fehlen in den entsprechenden Bi-

layerintercalaten des FeOCl . Gründe dafür liegen einerseits in der Tatsache, daß die den Schichtzwischenraum nach beiden Seiten begrenzenden Chloridschichten relativ große Lücken haben, so daß die Endgruppen unterschiedlich tief eintauchen können und daß andererseits der Flächenbedarf eines steilstehenden Alkanolmoleküls in den Bilayerschichten mit der Elementarfläche der FeOCl -Struktur nicht kommensurabel ist. Nur bei Neigungswinkeln der Kette von $51 \pm 2^\circ$ bzw. $31 \pm 2^\circ$ entstehen einfache ganzzahlige Verhältnisse (Flächenbedarf einer senkrecht stehenden Alkylkette in einer Bilayerstruktur 19 bis $20 \cdot 10^4 \text{ pm}^2$, Elementarfläche einer FeOCl -Struktur $12,48 \cdot 10^4 \text{ pm}^2$). Nimmt man den bei Schichtsilicat-Komplexen gefundenen Flächenbedarf eines senkrecht stehenden n-Alkylderivates in einem Bilayer ($= 23,05 \cdot 10^4 \text{ pm}^2$), so würden die Winkel $67,5^\circ$ betragen. Dies entspräche einer Stöchiometrie $\text{FeOCl} : \text{Alkylgastkomponente}$ von $1 : 0,51$. Das gefundene Molverhältnis $\text{FeOCl} : \text{n-C}_x\text{H}_{2x+1}\text{OH}$ von $1 : 0,54$ stimmt damit befriedigend überein.

3. Einlagerungsverbindungen der Indium(III)oxidhalogenide

InOX mit X = Cl und Br

Die Darstellung von InOCl und InOBr erfolgte allgemein durch Umsetzung von In_2O_3 mit den entsprechenden Halogeniden bei höherer Temperatur (Seite 18).

Die in der Literatur angegebenen Strukturdaten zeigten, daß InOCl und InOBr orthorhombische Elementarzellen haben.

Gitterkonstanten InOCl: $a = 406,5$, $b = 352,3$ und $c = 808,0$ (pm)

Gitterkonstanten InOBr: $a = 404,9$, $b = 361,1$ und $c = 864,9$ (pm)

Anzahl der Formeleinheit (z) = 2

Die eigenen Pulverdaten stimmen mit denjenigen der ASTM-Kartei und der Literatur (23) ganz gut überein. Auf Indiumoxid-halogenid-Einlagerungsverbindungen sind in der Literatur noch keine Hinweise zu finden.

Indium tritt bevorzugt in der Oxidationsstufe +3 auf. Nichtstöchiometrische Indiumoxidhalogenide $\text{In}_{1-x}^{3+}\text{In}_x^{1+}\text{OX}$ sind daher sehr unwahrscheinlich. Auch aus diesem Grund war ein Vergleich der Einlagerungsfähigkeit mit den anderen Oxidhalogeniden MOX interessant.

3.1. Indium(III)oxidchlorid-Einlagerungsverbindungen

Zur Herstellung des Intercalationskomplexes wurde zunächst das feste Wirtsgitter mit Pyridin, DMSO, Wasser, Methanol, n-Hexanol, konz. Ammoniak, n-Butylamin und n-Hexylamin behandelt. Dabei konnte gleichzeitig die Beständigkeit des InOCl geprüft werden. Die Ergebnisse sind in Tab. 32 und Tab. b im Anhang dargestellt.

DMSO und die Alkohole lagerten sich nicht zwischen die Schichten ein. Mit Wasser wurde nach einer Stunde noch keine Reaktion beobachtet; nach 20 Stunden war jedoch das Grundgitter völlig verändert und es hatte sich Indiumhydroxid $\text{In}(\text{OH})_3$ gebildet; dabei waren die ursprünglichen (hkl)-Reflexe nicht mehr erkennbar. InOCl hydrolysiert also vollkommen, wahrscheinlich nach

Tab. 32 Beständigkeit von InOCl

Verwendete Flüssigkeiten	Reaktionsbedingungen		Ergebnisse und Bemerkungen
	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Zeit	
Wasser	20	1 hr 20 hr	zunächst keine sichtbare Reaktion, dann Zersetzung und Bildung von Indiumhydroxid (Tab. im Anhang)
DMSO	20 20	1 hr 11 Wo.	keine Reaktion keine Reaktion
Pyridin	20	1 hr 11 Wo.	keine Reaktion Komplexbildung: $d = 1004,8 \text{ pm}$ $\Delta d = 195,0 \text{ pm}$
Methanol	20	1 hr 11 Wo.	keine Reaktion keine Reaktion
n-Hexanol	20	1 hr 20 hr	keine Reaktion keine Reaktion
konz. Ammoniak	20	1 hr 12 hr 40 hr	Komplexbildung: $d = 1046,4 \text{ pm}$ $\Delta d = 236,6 \text{ pm}$ Komplexbildung: $d = 1091,5 \text{ pm}$ $\Delta d = 284,7 \text{ pm}$ Zersetzungsreaktion, Bildung von Indiumhydroxid
n-Butylamin	20	5 hr 40 hr	Komplexbildung: $d = 2021 \text{ pm}$ $\Delta d = 1211 \text{ pm}$ Komplexbildung: $d = 2016 \text{ pm}$ $\Delta d = 1206 \text{ pm}$
n-Hexylamin	20	1 hr 12 hr	Komplexbildung: $d = 2503 \text{ pm}$ $\Delta d = 1693 \text{ pm}$ Komplexbildung: $d = 2518 \text{ pm}$ $\Delta d = 1708 \text{ pm}$

dem Schema

über eine $\text{InO}(\text{OH})$ Zwischenstufe.

Mit Pyridin tritt eine Reaktion nur nach längerer Lagerung (11 Wochen) auf. Dabei findet man einen Schichtabstand von 1004, 8 pm ($d = 195$ pm). Die beim InOCl gefundene Schichtaufweitung von 195 pm durch Pyridin ist wesentlich kleiner als bei anderen Oxidchloriden (z.B. mit FeOCl : $\Delta d = 587$ bzw. 569 pm, mit CrOCl : $\Delta d = 515$ pm).

Mit Ammoniak tritt zunächst eine Einlagerung, nach längerer Zeit eine Hydrolyse zu $\text{In}(\text{OH})_3$ auf. Nach einer Stunde Einwirkungsdauer beträgt der Schichtabstand 1046 pm, nach 12 Stunden 1091 pm. Er hat sich also um 237 bzw. 285 pm erhöht. Auch hier ist die gefundene Schichtaufweitung geringfügig kleiner als bei anderen Oxidchloriden und Metalldisulfiden. Nach einer Stunde haben noch nicht alle Schichtzwischenräume reagiert. Der Röntgenstrahl mittelt über die statistisch verteilten aufgeweiteten und noch nicht umgesetzten Schichten. Daher ist die gefundene Aufweitung formal zu klein.

Dafür spricht auch, daß man nach einer Stunde Reaktionsdauer noch zwei unabhängige (001)-Interferenzen findet. Eine davon rührt vom unveränderten InOCl -Wirtsgitter, die andere von $\text{InOCl} \cdot \text{NH}_3$ -Komplex her. Der (101)-Reflex ist noch sehr deutlich. Nach 12 Stunden war der (001)-Reflex des Ammoniakkomplexes wesentlich stärker und der ursprüngliche (001)-Reflex kaum mehr erkennbar. Der (101)-Reflex ist noch schwächer und verbreitert. Offensichtlich ist es aber nicht möglich, mit wässriger NH_3 -Lösung die quantitativ umgesetzte Probe zu erhalten, weil mit dem Fortschreiten der NH_3 -Einlagerung auch die völlige Hydrolyse einsetzt. Nach 40 Stunden findet man nur noch Reflexe von $\text{In}(\text{OH})_3$.

Mit Aminen verläuft die Reaktion sehr schnell. Bei der direkten Umsetzung in einem Markröhrchen beobachtet man bereits nach wenigen Minuten eine starke Volumenzunahme; dabei bilden sich die Aminkomplexe. Sie sind längere Zeit haltbar.

3.1.1. InOCl-n-Alkylamin-Intercalationskomplexe

Zur Herstellung von InOCl-n-Alkylamin-Einlagerungsverbindungen wurden InOCl-Einkriställchen bzw. Pulver direkt mit einem großen Überschuß von n-Alkylamin behandelt. Die Reaktionsbedingungen wurden unter Berücksichtigung des Vorversuchs bestimmt. Dadurch wurde die Reaktionszeit auf zwei Stunden beschränkt. Um die Reproduzierbarkeit zu prüfen, wurden einige Einlagerungsreaktionen mit längeren Einwirkungsdauer durchgeführt. Bei den langkettigen Aminen ($12 \leq n_C \leq 18$) wurde die Reaktionstemperatur immer bei 65 °C gehalten (Tab. 33). Die erhaltenen Präparate lieferten scharfe (001)-Interferenzen. Die Schichtabstände sind temperaturabhängig. Kühlt man von 65 °C auf Raumtemperatur ab, so hängt es etwas von der Abkühlungsgeschwindigkeit und von der Aufbewahrungsdauer ab, welche Schichtabstände man findet. In der Abb. 63 sind diejenigen Schichtabstände in Abhängigkeit von der Zahl (n_C) der C-Atome in der Alkylkette der Amine aufgetragen, die sich unmittelbar nach der Abkühlung auf Raumtemperatur ergaben.

Mit kurzkettigen Aminen ($1 \leq n_C \leq 6$) steigt der Schichtabstand mit steigender Kettenlänge steil an; die mittlere Schichtaufweitung beträgt 287 pm/CH₂. Dieser Wert ist 34 pm größer als die theoretische für senkrecht stehende Bilayer. Dabei ist zu beachten, daß die Methyaminverbindung praktisch den gleichen Abstand wie die NH₃-Verbindung hat. Die N-C-Bindung muß in diesem Falle flach liegen.

Der steilere Anstieg im Abstand könnte daher damit zusammenhängen, daß auch die N-C-Bindung sich nach und nach steil zur Schicht aufrichtet.

Im Bereich $n_C = 10-18$ steigt der Abstand wieder linear mit der mittleren Schichtaufweitung von 178 pm/CH₂ ($d = 178 n_C + 1328$; $r^2 = 1$). Dies entspricht einem Neigungswinkel von ca. 45 °. Die Extrapolation auf $n_C = 0$ führt hier zu einem Wert von 1328 pm. Dies ist um ca. 236 pm höher als der Abstand des NH₃-InOCl-Komplexes. Der Wert wäre mit der Annahme vereinbar, daß hier auf einen hypothetischen Komplex mit 2 NH₃-Schichten extrapoliert wird.

Tab. 33 Einlagerungsverbindungen von InOCl mit n-Alkylaminen

Gast- komponente $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}\text{NH}_2$ $x =$	beobacht. Schicht- abstand (μm)	theoret. Schicht- abstand (μm)	beobacht. (001)-Re- flexe	Reaktionsbedingungen	
				Zeit (Std.)	Temperatur ($^{\circ}\text{C}$)
1	1084 $\pm$ 9	1459,8	3	1	20
2	1430 $\pm$ 0	1712,8	1	1	20
4	2021 $\pm$ 10	2218,8	3	5	20
	2016 $\pm$ 7	2218,8	3	40	20
6	2503 $\pm$ 39	2724,8	3	1	20
	2518 $\pm$ 9	2724,8	3	12	20
8	2874 $\pm$ 33	3230,8	2	3	20
	2889 $\pm$ 9	3230,8	5	40	20
10	3106 $\pm$ 7	3736,8	6	5	20
	3104 $\pm$ 14	3736,8	5	2	65
12	3452 $\pm$ 15	4242,8	4	2	65
14	3812 $\pm$ 18	4748,8	5	2	65
16	4203 $\pm$ 11	5254,8	4	2	65
18	4508 $\pm$ 15	5760,8	7	2	65

Der formale Neigungswinkel einer all-trans-Kette um ca. 45° entspricht einer ausgezeichneten Konformation, nämlich der all-gauche- 4_1 -Helix, die Frl. Dischinger bei Phytolkomplexen von Schichtsilicaten nachgewiesen hat. Aus einer Volumenbetrachtung

ergibt sich für diesen Bereich die Zusammensetzung $\text{InOCl} \cdot 0.48\text{RNH}_2$. Dies entspricht einer Grundfläche von $30 \cdot 10^4 \text{ pm}^2/\text{Alkylkette}$. Dieser Wert stimmt wieder mit dem Platzbedarf einer 4_1 -Helix überein.

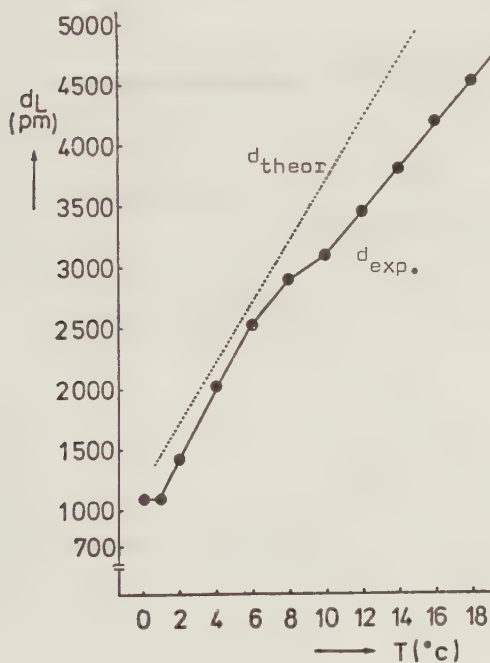


Abb. 63 Abhängigkeit des Schichtabstandes der $\text{InOCl} \cdot n$ -Alkylaminverbindungen von der Zahl der C-Atome in der Alkylkette des Amins

Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände von n-Alkylamin-InOCl-Intercalaten

Die Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände von $n\text{-C}_x\text{H}_{2x+1}\text{NH}_2$ -InOCl-Komplexen mit $x = 12, 14, 16$ und 18 ist in der Abb. 64 dargestellt.

In allen Fällen nimmt der Schichtabstand mit steigender Temperatur zunächst allmählich oder in kleineren Stufen zu. Bei höherer Temperatur tritt dann ein größerer Sprung auf, ähnlich wie bei den $\text{CrOCl}\cdot\text{RNH}_2$ -Intercalationskomplexen. Die Sprungtemperaturen steigen mit steigender Kettenlänge: 55°C für den $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2$, 74°C für den $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{NH}_2$, $90,4^\circ\text{C}$ für den $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NH}_2$ und $92,5^\circ\text{C}$ für den $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NH}_2$ -Komplex. Sie liegen deutlich oberhalb des Schmelzpunktes des jeweiligen reinen n-Alkylamins. Auch die Sprunghöhe hängt von der Kettenlänge ab: 175 pm für $n_C = 12$, 279 pm für $n_C = 14$, 229 pm für $n_C = 16$ und 212 pm für $n_C = 18$.

Die sprunghafte Abstandsänderung ist beim Abkühlen reversibel. Die Sprungtemperatur ist jedoch gut reproduzierbar. Sie schwankt bis zu 2°C . Sehr oft findet man hier im Bereich der Umwandlungstemperatur zwei Schichtabstände nebeneinander. Abgesehen vom Sprungbereich sind auch die absoluten Abstände beim Heizen und Kühlen gut reproduzierbar, solange die Präparate auf mehr als ca. 50°C erwärmt sind.

Bei Raumtemperatur liefert die Abkühlung zunächst deutlich höhere Werte, die erst bei längerer Lagerung in den alten, tiefen Wert zurücksinken. Die maximalen Unterschiede bei Raumtemperatur betragen 49 pm für $n_C = 12$, 91 pm für $n_C = 14$, 83 pm für $n_C = 16$ und 90 pm für $n_C = 18$.

In der Abb. 65 wurden die zwischen 20 und 110°C gemessenen höchsten und kleinsten Schichtabstände über der C-Atomzahl dargestellt.

$$d_{\text{max}} = 170 n_C + 1740 \text{ (pm)}; \quad r^2 = 1$$

$$d_{\text{min}} = 148 n_C + 1682 \text{ (pm)}; \quad r^2 = 0,99$$

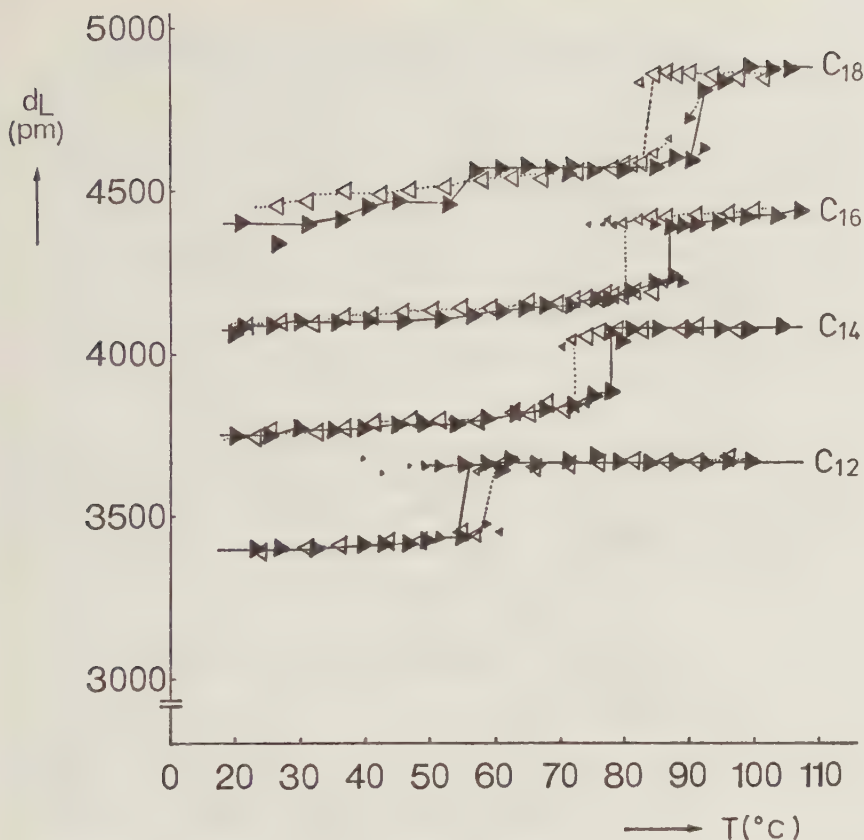


Abb. 64 Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes von n -Alkylamin InOCl -Intercalaten

Die mittlere Steigung der Gerade für die kleinsten Abstände beträgt 148 pm/CH_2 ; dies entspricht einem Neigungswinkel von ca. 36° und für die höchsten Abstände 170 pm/CH_2 (Neigungswinkel von ca. 42°). Die Extrapolation der beiden Geraden auf $n_{\text{C}} = 0$ liefert für die hypothetischen Ammoniak-Komplexe 1740 bzw. 1682 pm . Beide Werte sind jeweils 648 bzw. 590 pm höher als der experimentelle Wert für den $\text{NH}_3 \cdot \text{InOCl}$ -Komplex ($d = 1092 \text{ pm}$). Dies deutet darauf hin, daß der Teil der eingelagerten Aminmoleküle, der nahe an der Schicht liegt, steiler aufgerichtet sein muß.

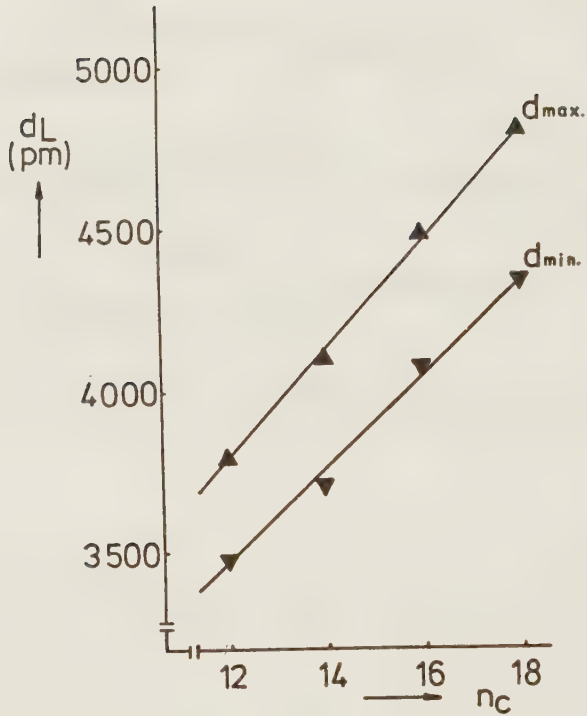


Abb. 65. Zwischen 20 und 110°C gemessene höchste (▲) und niedrigste (▼) Schichtabstände der Alkylamin-InOCl-Intercalate als Funktion der Alkylkettenlänge.

3.2. Indium(III)oxidbromid-Einlagerungsverbindungen

Auch die Wirtsgittereigenschaften von InOBr werden in der vorliegenden Arbeit erstmals beschrieben. Zur Herstellung der Einlagerungsverbindung wurde InOBr mit Wasser, Pyridin, Ammoniak DMSO und Formamid behandelt. Mit Wasser ist das InOBr-Gitter kurzfristig beständig, bereits nach einem Tag ist es völlig zerstört. In der Röntgenaufnahme findet man $\text{In}(\text{OH})_3$ -Reflexe. Erstaunlicherweise tritt mit den anderen Reaktionsflüssigkeiten keine Reaktion auf, sogar nach längerer Einwirkungsdauer als einer Woche.

Mit Aminen verläuft die Reaktion wesentlich langsamer als beim InOCl-Komplex. Dabei findet man unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen bei InOBr-Aminkomplexen häufig zwei unabhängige (001)-Reflexe; eine davon stammt vom InOBr-Intercalationskomplex, die andere von nicht umgesetzten InOBr.

3.2.1. InOBr · n-Alkylamin-Intercalationskomplexe

Die Schichtabstände der erhaltenen Präparate und die Reaktionsbedingungen sind in der Tab. 34 zusammengefaßt. Mit kurzkettigen Aminen $\text{n-C}_x\text{H}_{2x+1}\text{NH}_2$ ($x = 1, 2, 4$ und 6) wurden die Einlagerungskomplexe auch mit Einkriställchen hergestellt

Überraschend wird das Oxidbromidgitter durch Methyl- und Ethylamin (Abb. 66) wesentlich stärker aufgeweitet als InOCl. Der Unterschied zwischen dem CH_3NH_2 - und $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ -Komplex beträgt allerdings nur 60 pm. Vom n-Butylamin an steigt der Schichtabstand steil an. Für Präparate mit $x \geq 12$ sind in der Abb. 66 die Schichtabstände eingetragen, die bei höheren Temperaturen gemessen wurden. Die Temperatur ist an den einzelnen Meßpunkten angeschrieben. Alle diese Werte liegen auf einer Geraden

$$d = 199,7 n_C + 1276,9 \text{ (pm)}; r^2 = 1$$

mit einer mittleren Steigung von ca. 200 pm/ CH_2 und einem Achsenabschnitt von 1277 pm. Der Wert für die mittlere Steigung

Tab. 34 Schichtabstände der InOBr-n-Alkylaminkomplexe und Reaktionsbedingungen

Gast- komponente $C_xH_{2x+1}NH_2$ x =	beobacht. Schicht- abstand (pm)	theoret. Schicht- abstand (pm)	beobacht. (001)-Inter- ferenzen	Reaktions- bedingungen	
				Zeit (Std.)	Temp. (°C)
1	1462	1515	1	1, 24	20
2	1522	1768	4	1, 10, 24	20
4	2076 ± 1	2274	3	24	20
6	2459 ± 7	2780	3	24	20
8	2933 ± 16	3286	4	24	20
10	3316 ± 2	2492	6	24	20
12	3390	4298	7	24	65
14	3746	4804	6	24	65
16	4070	5310	3	24	65
18	4346	5816	4	24	65

beweist, daß Bilayer vorliegen und daß eine Anordnung ausgezeichnet ist, die für gestreckte Alkylketten einen Neigungswinkel von 52° entspricht. Der Achsenabschnitt entspricht wie beim InOCl einem hypothetischen Wert für die Einlagerung von 2 NH_3 -Schichten (vgl. Seite 147)

Bei Raumtemperatur wurden für $n_C = 12 - 18$ niedrigere Schichtabstände gefunden. Sie sind in Abb. 67 den bereits besprochenen höheren Werten gegenübergestellt. Auch für Raumtemperatur liegen die Meßwerte auf einer Gerade

$$d = 160 n_C + 1484 \text{ (pm)}; r^2 = 1$$

Aus der Steigung 160 pm/ CH_2 muß man auch hier noch auf Bilayer schließen. Der mittlere Neigungswinkel wird allerdings schon sehr flach; er entspricht etwa 39° . Die Komplexe müssen also sehr stark temperaturabhängig sein.

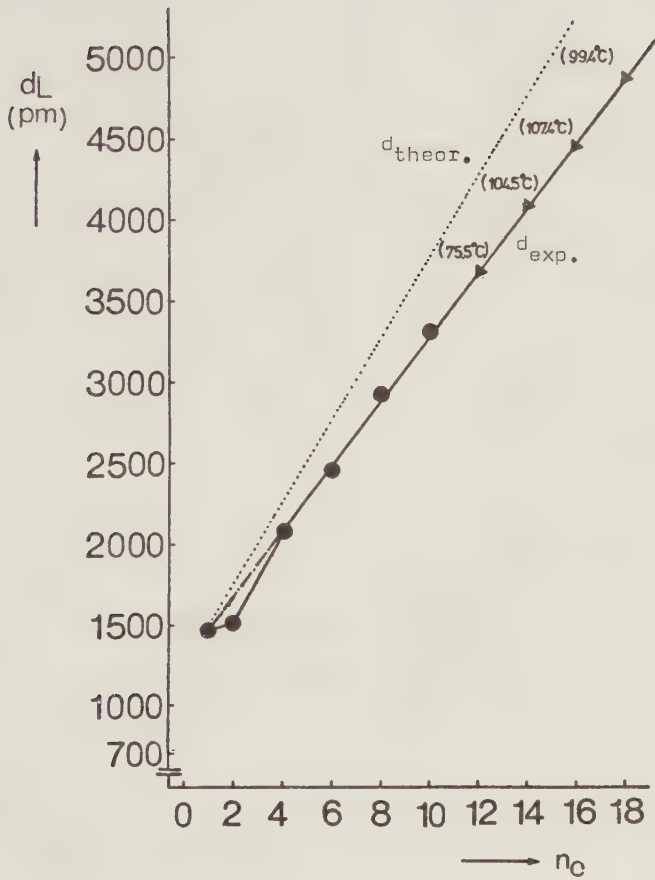


Abb. 66 Abhängigkeit des Schichtabstandes der InOBr·n-Alkylaminverbindungen von der Zahl der C-Atome in der Alkylkette des Amines

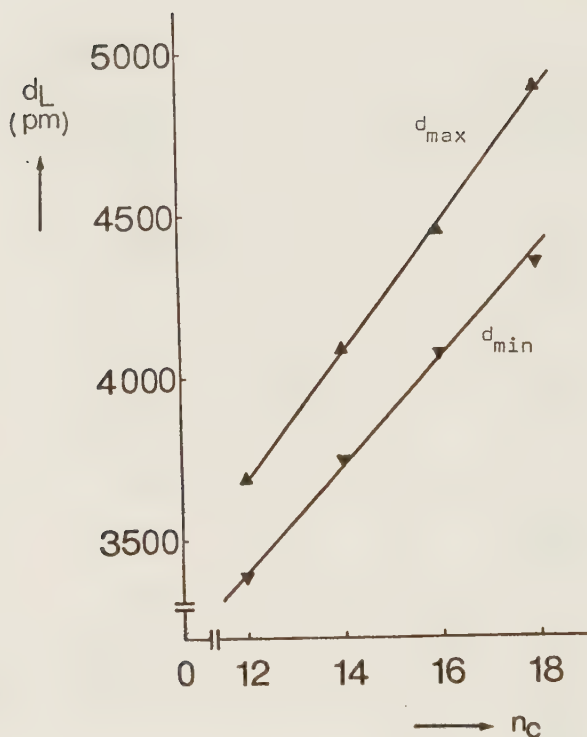


Abb. 67 Zwischen 20 und 110 °C gemessene höchste (▲) und niedrigste (▼) Schichtabstände der Alkylamin-InOBr-Intercalate als Funktion der Alkylkettenlänge.

Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände von n-Alkylamin-InOBr-Intercalaten

Bei den $C_{12}H_{25}NH_2$ - und $C_{14}H_{29}NH_2$ -Derivaten sind die Schichtabstände im Verlauf der Aufheiz- und Abkühlungszyklen sehr exakt reproduzierbar (Abb. 68); nur beim $C_{18}H_{37}NH_2$ -Komplex treten beim Abkühlen auf Raumtemperatur etwas höhere Abstände auf.

In allen Fällen steigt der Schichtabstand mit steigender Temperatur zunächst allmählich an. Bei höherer Temperatur tritt

dann ein größerer Sprung auf. Die Umwandlung erstreckt sich über ein breiteres Temperaturintervall, in dem meistens die beiden Schichtabstände nebeneinander auftreten. Die Umwandlungsintervalle verschoben sich mit steigender Kettenlänge genau so wie bei den InOCl-RNH_2 -Komplexen zu höheren Temperaturen. Zum Vergleich wurden in der Tab. 35 die Sprungtemperaturen und die Schmelzpunkte der reinen Amine zusammengestellt. Als Umwandlungstemperatur wurde daher jeweils der Wert gewählt, bis zu dem beide Phasen etwa in gleicher Menge (ungefähr gleiche Intensität der (001)-Interferenzen) vorlagen. Diese Werte waren für Heiz- und Kühlkurven etwas unterschiedlich.

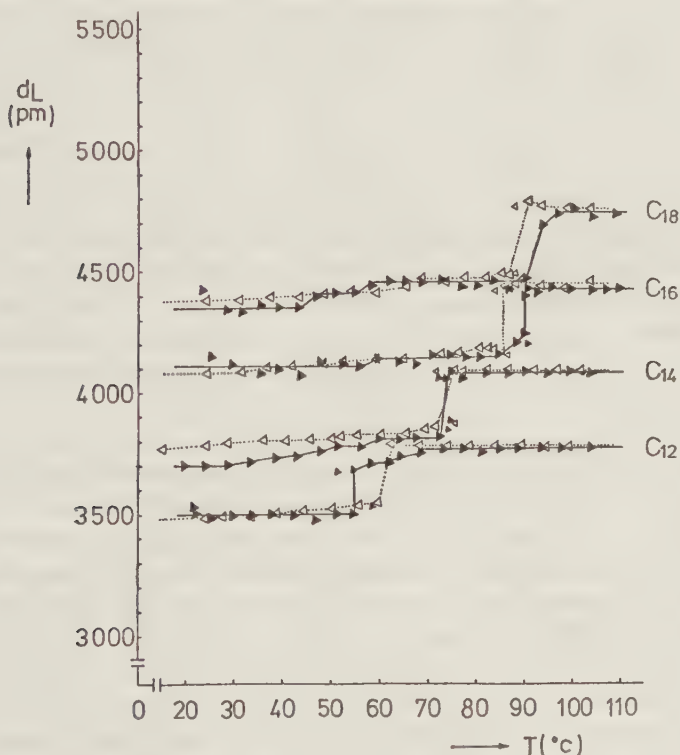


Abb. 68 Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes von n -Alkylamin $\cdot$ InOBr-Intercalaten

Tab. 35 Vergleichsbetrachtung der Umwandlungstemperatur des Indiumoxidhalogenids mit dem Schmelupunkt des reinen Amins

InOX RNH ₂	InOCl Umwandlungstemp. (°C) Aufheizen Abkühlen		InOBr Umwandlungstemp. (°C) Aufheizen Abkühlen		RNH ₂ Schmelz- temp. (°C)
	Aufheizen	Abkühlen	Aufheizen	Abkühlen	
C ₁₂ H ₂₅ -	55	61,5	55	59	28,3
C ₁₄ H ₂₉ -	74	73,7	78	72	38,1
C ₁₆ H ₃₃ -	90,4	85,5	87,4	80	44,77
C ₁₈ H ₃₇ -	92,5	88,5	92	84	52,86

Die Umwandlungstemperaturen liegen deutlich oberhalb der Schmelztemperatur des n-Alkylamins; sie werden durch das Chlorid bzw. Bromid kaum beeinflusst. Mit $n_C = 14, 16$ und 18 erfolgt die Rückumwandlung beim Abkühlen bei niedrigerer Temperatur als beim Aufheizen. Nur für $n_C = 12$ ist es in beiden Fällen umgekehrt.

Bei der Bromidverbindung betragen die Sprunghöhen jeweils ca. 193 pm für $n_C = 12$, ca. 207 pm für $n_C = 14$, ca. 214 pm für $n_C = 16$ und ca. 255 pm für $n_C = 18$. Beim Octadecylaminkomplex ändert sich der Abstand bereits vor der sprunghaften Umwandlung in kleinen Stufen (ca. 31 bis 45 °C und 53 bis 57 °C). Die Stufenhöhe betragen 73 pm bzw. 97 pm.

Aus der Schichtabstandserhöhung bei der Einlagerung und den Molekülvolumina der Amine ergibt sich für die Formel InOBr a n-C_xH_{2x+1}NH₂ ein Wert $0,55 \pm 0,02$ für die Hochtemperaturphase und $0,48 \pm 0,01$ für die Raumtemperaturphase. Zum direkten Vergleich sind in der Tab. 36 die entsprechenden Werte für die InOCl und CrOCl-Komplexe mit aufgeführt. Es zeigt sich, daß die Werte von InOCl und InOBr sehr ähnlich sind, für CrOCl etwas niedriger. Für diese drei Oxidhalogenide ist auch das thermische Verhalten der Aminkomplexe sehr ähnlich.

Tab. 36 Berechnung des Amingehaltes aus der Volumenzunahme bei der Interkalation und dem Molekülvolumen der Amine

	12	14	16	18	Mittelwert
Molekulargewicht (g/mol)	185,36	213,41	241,47	269,52	
Dichte (g/cm ³)	0,8015	0,8079	0,8129	0,8618	
Molekülvolumen (10 ⁶ pm ³)	384	438,61	493,23	519,29	
INDCl					
$\Delta V_{\max}$ (10 ⁶ pm ³)	426,94	470,90	525,47	571,15	
$Z_{\max}$ (Moleküle/EZ)	1,11	1,07	1,07	1,10	1,09±0,02
$\Delta V_{\min}$ (10 ⁶ pm ³)	381,68	414,19	467,18	504,99	
$Z_{\min}$ (Moleküle/EZ)	0,99	0,94	0,95	0,92	0,95±0,03
INOBr					
$\Delta V_{\max}$ (10 ⁶ pm ³)	412,44	471,66	524,29	588,48	
$Z_{\max}$ (Moleküle/EZ)	1,07	1,08	1,06	1,13	1,09±0,03
$\Delta V_{\min}$ (10 ⁶ pm ³)	369,17	421,22	468,59	508,94	
$Z_{\min}$ (Moleküle/EZ)	0,96	0,96	0,95	0,98	0,96±0,01
CrOCl					
$\Delta V_{\max}$ (10 ⁶ pm ³)	361,31	404,14	465,1	713,77	
$Z_{\max}$ (Moleküle/EZ)	0,94	0,92	0,94	0,99	0,96±0,04
$\Delta V_{\min}$ (10 ⁶ pm ³)	334,86	376,58	413,33	439,28	
$Z_{\min}$ (Moleküle/EZ)	0,87	0,86	0,84	0,85	0,86±0,01

4. Einlagerungsverbindungen von γ -FeOOH (Lepidokrokit)

Die Überwiegende Zahl aller Untersuchungen über Intercalationskomplexe wurde bisher an Tonmineralen ausgeführt. Abgesehen von Graphit waren nämlich die Tonmineralien der Montmorillonit- und Vermiculit-Gruppe nahezu 20 Jahre lang die einzigen Schichtverbindungen, an denen Intercalationsvermögen festgestellt worden war. Erst in jüngster Zeit hat sich dies durch die Entdeckung neuer Wirtsgitter geändert.

Die intercalationsfähigen Tonminerale spielen unter anderem im Boden eine wesentliche Rolle. Sie werden daher im Rahmen der Bodenkunde eingehend behandelt. Ein in Böden weitverbreitetes Schichtmineral ist der Lepidokrokit oder γ -FeOOH. Die Struktur dieser Verbindung ist eng verwandt mit der Struktur der Übergangsmetalloxidhalogenide, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit eingehender untersucht worden sind. Durch die Entdeckung, daß alle diese Oxidchloride zur Einlagerung befähigt sind, erscheint die Fragestellung besonders interessant, ob nicht auch Lepidokrokit die gleichen Reaktionen eingehen kann. Von den Übergangsmetalloxidhalogeniden her sind bei Einlagerungsverbindungen Schichtabstände bekannt, die ziemlich genau in den Bereich fallen, den auch die quellungsfähigen Tonmineralien überstreichen. Es wäre daher durchaus möglich, daß quellungsfähiger Lepidokrokit vorhanden ist, aber bisher übersehen wurde; man hat eventuell angenommen, daß ein Tonmineral mit ungewöhnlichen Quellungseigenschaften vorlag.

Bei den bisher untersuchten Übergangsmetalloxidchloriden hat sich herausgestellt, daß die Wechselwirkungsenergie zwischen den Schichten häufig so hoch ist, daß die Aktivierungsenergie zur Bildung von Einlagerungskomplexen nicht mehr aufgebracht werden kann. Einen Fortschritt bringen dann in diesen Fällen Reduktionsmittel, die in den Schichten selbst eine negative Überschußladung erzeugen; zum Ladungsausgleich müssen dann gleichzeitig Gegenionen zwischen die Schichten aufgenommen werden, deren Solvatationsbestreben kann zur Schichtaufweitung führen.

Die Einlagerung in γ -FeOOH sollte im Vergleich dazu zusätzlich erschwert sein. Denn bei grundsätzlich gleichartigen Bau der einzelnen Schicht kommen hier zu den Wechselwirkungskräften zwischen benachbarten Schichten noch Wasserstoffbrückenbindungen, welche OH-Gruppen der einen Schicht zu Sauerstoffatomen der nächsten Schicht ausbilden. Die Möglichkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindung ist in der schematischen Darstellung der Struktur in Abb. 69 a und Abb. 69 b durch die dicken Striche bzw. gestichelten Linien zwischen den Schichten angedeutet(1).

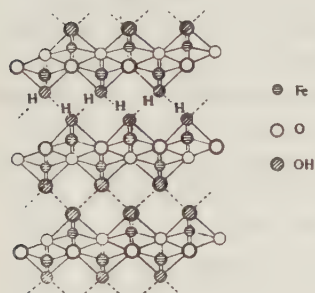


Abb. 69 a Struktur von γ -FeOOH (Lepidokrokit)

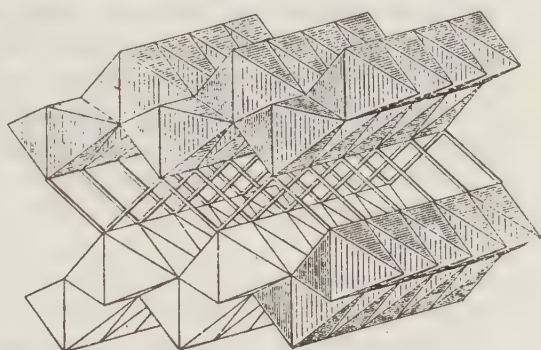


Abb. 69 b Sterische Darstellung von γ -FeOOH. Alle O-Atome liegen an den Ecken der Oktaeder und die Fe-Atome in ihren Zentren. Die Doppelstrecken zeigen O-H-O-Bindungen.

Jedes Eisenatom liegt im Zentrum eines verzerrten Oktaeders aus 4 Sauerstoffatomen und 2 Hydroxylgruppen. Die Verknüpfung benachbarter Oktaeder ist genau dieselbe wie bei FeOCl bzw. TiOCl. Der Schichtzwischenraum ist jedoch nach beiden Seiten durch je eine Schicht von OH-Gruppen begrenzt. Wasserstoffbrücken können sich daher nur zwischen OH-Gruppen benachbarter Schichten ausbilden. Jede OH-Gruppe ist an zwei Wasserstoffbrücken beteiligt und zwar einmal als Donor, einmal als Akzeptor.

Die Wasserstoffbrückenbindungen führen zu einer Stapelung der Schichten, welche sich von den Übergangsmetalloxidhalogeniden etwas unterscheiden. Die Cl- bzw. OH-Ionen bilden eine pseudo-quadratische planare Packung zum Schichtzwischenraum. Bei den Oxidchloriden ist die nächste Schicht so darüber gepackt, daß die Halogene der darüberliegenden Schicht über dem Schwerpunkt der Pseudoquadrate der darunterliegenden Schicht zum Liegen kommen. Bei den Hydroxiden dagegen liegen die OH-Gruppen über der Kantenmitte der darunter liegenden OH-Pseudoquadrate.

Die Untersuchung des Lepidokrokits im vorliegenden Zusammenhang war auch aus anderen Gründen interessant. Bei einigen Intercalationsversuchen in FeOCl , vor allem aus wässriger Lösung, erfolgt eine Hydrolyse; diese Hydrolyse liefert als Endprodukt $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Als Zwischenstufe ist aber gelegentlich das $\gamma\text{-FeOOH}$ angedeutet. Wenn nun Intercalationskomplexe mit partieller Hydrolyse vorliegen, könnte es durchaus sein, daß hier ein kontinuierlicher Übergang zu Intercalationskomplexen des Lepidokrokits vorliegt.

Als Lepidokrokit wurde für die vorliegenden Untersuchungen verwendet:

- a. "Elisabeth Friedberg"-Mine bei Fellingshausen-Bieber, Hessen von Wards' Natural Sci. Establishment, Inc., Rochester Newyork
- b. Nr. 59 von Prof. Schwertmann
- c. Nr. 128a von Prof. Schwertmann

Eine Röntgenanalyse davon ist in Tab.c,d (Anhang) aufgeführt. Die beobachteten d-Werte sind fast identisch mit denjenigen aus der Literatur (ASTM-Kartei). Die Gitterkonstanten betragen jeweils 388 pm für die a-Achse, 307 pm für die b-Achse und 1254 pm für die c-Achse. Die Proben b. und c. wurden uns freundlicherweise von Prof. Schwertmann, Institut für Bodenkunde der Technischen Universität München in Freising/Weihenstephan zur Verfügung gestellt. Leider waren alle natürlichen Lepidokrokitproben verunreinigt; sie enthielten unterschiedliche Mengen an Goethit ($\alpha\text{-FeOOH}$), daneben zum Teil auch noch Tonminerale.

Vorversuche zur Bildung von Intercalationskomplexen

In Vorversuchen wurde γ -FeOOH-Pulver genau so wie die Oxidchloride mit verschiedenen Flüssigkeiten (z.B. n-Hexylamin und Hydrazin usw.) behandelt. Es wurde jedoch in keinem Fall eine Intercalation beobachtet. Auch der Zusatz von Reduktionsmittel brachte keinen Erfolg. Im einzelnen wurden folgende Versuche durchgeführt:

γ -FeOOH + n-Hexylamin; γ -FeOOH + Hydrazinhydrat; γ -FeOOH + wäßrige FeSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, KJ, SnCl_2 , Na_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; SnCl_2 + NaOH, N_2H_4 H_2O + NaOH, NH_3 ; Na in NH_3 .

Hydrazin und Harnstoff, von denen aus der Untersuchung an Kaolinit bekannt ist, daß sie die Wasserstoffbrücken zwischen benachbarten Schichten auflösen und auf diese Weise eine Einlagerung bewirken können, waren im vorliegenden Fall unwirksam. Auch Formamid brachte keine Wirkung. In allen Fällen wurden die Versuche nicht nur bei Raumtemperatur, sondern auch bei 60 °C bis 75 °C durchgeführt, um eventuell Hinweise auch einer möglichen Reaktion zu erhalten.

In vielen Fällen traten anstelle der gewünschten Einlagerungsreaktion unerwünschte Nebenreaktionen auf. Das γ -FeOOH-Gitter wurde teilweise in stabilere Gitter umgewandelt, z.B. in Goethit (α -FeOOH) oder Maghemit (γ -Fe₂O₃) oder Hämatit (α -Fe₂O₃) oder Magnetit (Fe₃O₄)(77).

Nur mit n-Alkylaminen wurden Hinweise auf eine Einlagerungsreaktion gefunden, allerdings erst unter sehr viel härteren Reaktionsbedingungen. Diese Versuche werden im nächsten Kapitel behandelt.

4.1. Alkylamin- γ -FeOOH-Komplexe (78)

Nachdem Versuche im Temperaturbereich von 20 bis 110 °C keine Hinweise auf eine Reaktion ergeben hatten, wurde das Wirtsgitter mit n-Alkylamin (z.B. $C_{12}H_{25}NH_2$) schließlich auf sehr viel höhere Temperatur (ca. 190 °C) gebracht. Dazu wurde die Probe mit einem Überschuß von n-Dodecylamin in geschlossenen Ampullen vermischt und 4 Tage auf 190 °C aufgeheizt. In einer zweiten Versuchsreihe in Anwesenheit des Reduktionsmittels $FeSO_4$ wurde nur bis 100 °C aufgeheizt (ca. 6 Tage lang). Nach der Abkühlung wurden die Ampullen geöffnet und die umgesetzten Proben röntgenographisch kontrolliert. In den Debye-Scherrer-Aufnahmen wurden erstaunlicherweise deutlich 7 (001)-Interferenzen beobachtet, aus denen sich ein Schichtabstand von 3147 pm ergab – dies entspricht einer Schichtaufweitung von 2520 pm (Schichtabstand von γ -FeOOH = $c/2 = 1/2 \cdot 1254 \text{ pm} = 627 \text{ pm}$). Allerdings hatte auch hier neben der Intercalation bereits die Zersetzung begonnen. In der Röntgenaufnahme waren in geringen Mengen Goethit, und Maghemit oder Magnetit zu erkennen.

Von der n-Dodecylamin-Einlagerungsverbindung ausgehend wurde nur in Anlehnung an die früheren Versuche geprüft, ob das eingelagerte Amin durch andere polare Moleküle zu verdrängen sei. Insbesondere wurden hier Versuche mit $C_{10}H_{21}OH$, $C_{10}H_{21}NH_2$, $C_{14}H_{29}NH_2$, $C_{16}H_{33}NH_2$ und $C_{18}H_{37}NH_2$ durchgeführt. Bei der Behandlung mit den flüssigen Decanol und Decylamin verschwanden die Reflexe des $C_{12}H_{25}NH_2$ -Komplexes völlig, ohne daß neue Interferenzen auftraten. Mit $C_{14}H_{29}NH_2$, $C_{16}H_{33}NH_2$ und $C_{18}H_{37}NH_2$ wurden höhere Schichtabstände beobachtet (3506, 4066 und 4503 pm; Reaktionsbedingungen: 75 °C 6 Std.). In der Abb. 70 sind die Ergebnisse zusammengestellt. Die drei unterschiedlichen γ -FeOOH-Ausgangspräparate lieferten sehr ähnliche Werte.

Die Meßwerte liegen recht gut auf einer Geraden. Es ergibt sich:

$$d = 226 n_c + 435 \text{ (pm)}; \quad r^2 = 1$$

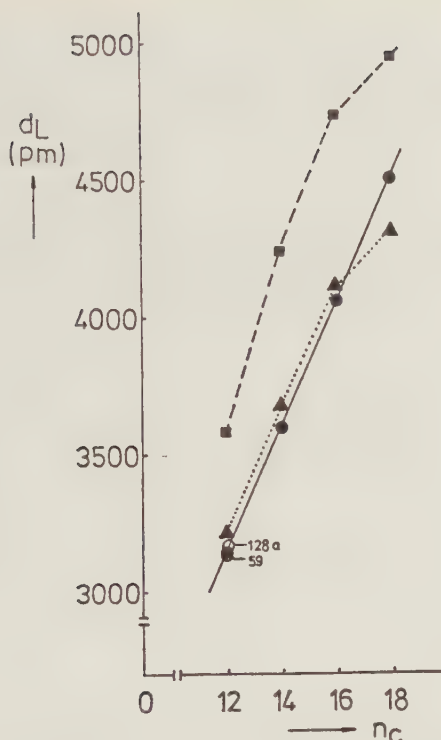


Abb. 70 Schichtabstände von Alkylamin- γ -FeOOH-Intercalaten (●)

▲ $d_{(001)}$ -Werte der reinen Amine

■ $d_{(001)}$ -Werte der reinen Carbamate

Die mittlere Steigung beträgt also 226 pm/CH₂; dies beweist, daß wieder bimolekulare Schichten vorliegen müssen. Für all-trans-Konformation würde sich ein Neigungswinkel von 63° errechnen. Die Extrapolation auf die C-Atomzahl null liefert allerdings einen Wert von nur 435 pm. Dies ist viel zu klein für ein hypothetisches γ -FeOOH mit 2 NH₃-Schichten. Man muß daher annehmen, daß ein Teil der Alkylketten parallel zur Oberfläche im Schichtzwischenraum liegt.

Bei Versuchen, die Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes zu messen, ergaben sich Schwierigkeiten. Bei höheren Temperaturen verschwanden alle (001)-Interferenzen. Beim Abkühlen

auf Raumtemperatur treten sie wieder auf. Innerhalb des Meßbereiches mit (001)-Interferenzen waren die Werte beim Heizen und Kühlen nicht sehr gut reproduzierbar; die Werte bei Raumtemperatur stellen sich aber immer gleichmäßig wieder ein.

Das Verschwinden der (001)-Interferenzen bei höherer Temperatur könnte unter Umständen damit zusammenhängen, daß die Interferenzen überhaupt nicht von einer γ -FeOOH-Einlagerungsverbindung herrühren, sondern von einer Verunreinigung an Carbaminat oder an freien Amin. In der Abb. 70 sind deshalb die Meßwerte für reine Carbamate und für die reinen Amine als Funktion der C-Atomzahl mit aufgetragen. Die Carbamate liefern im Durchschnitt um 400 bis 600 pm höhere d-Werte. Die Verunreinigung durch Carbamate kann daher mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Die d-Werte der reinen Amine sind dagegen denen der Einlagerungsverbindungen sehr ähnlich. Sie sind im allgemeinen nur geringfügig höher, beim Octadecylamin etwa 200 pm niedriger.

Es war deshalb interessant, die Temperatur, bei der die Interferenzen der Einlagerungsverbindung verschwinden, mit dem Schmelzpunkt der entsprechenden Amine zu vergleichen. Die Werte sind in Tab. zusammengestellt.

Tab. 37 Vergleich der Temperatur, bei der die (001)-Interferenzen verschwinden

n_C	$t_{\text{versch.}}$	$t_{\text{schmelz.}}$
12	65,3/78 °C	28,3 °C
14	-	38,1 °C
16	-	44,8 °C
18	84,5 °C	52,9 °C

Danach besteht kein Zweifel, daß es sich auch nicht um die reinen Amine handeln kann.

Die Ergebnisse mit γ -FeOOH sind insgesamt weniger eindeutig als die Ergebnisse mit den MOX-Schichtengitter. Es ist noch offen, ob die Reaktion mit Aminen wirklich topotaktisch verläuft oder nicht. Auch die Substitutionsreaktion nach der

Reaktionsgleichung



ist nicht auszuschließen.

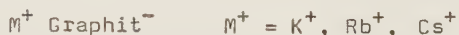
Mit Fettsäuren (Caprylsäure, Caprinsäure und Laurinsäure) und Säureamiden (Capronsäureamid, Caprylsäureamid und Laurinsäureamid) wurde bis 140 °C auch nach einer Woche Einwirkungsdauer kein Hinweis auf eine Intercalation beobachtet.

5. Einlagerungsverbindungen des Graphits

Graphit gehört zusammen mit Montmorillonit und Graphitoxid zu den schon am längsten bekannten Wirtsgittern für die Bildung von Intercalationskomplexen. Nach den Untersuchungen von Metz und Schoppen (79) sollte es auch möglich sein, in das Graphitgitter Eisen(III)oxidchlorid einzulagern und auf diese Weise einen $\text{FeOCl} \cdot \text{Graphit}$ herzustellen.

In diesem Fall liegt eine besondere Kombination vor. Nach den Untersuchungen aus dem Arbeitskreis von Koizumi und den im vorstehenden Text abgehandelten eigenen Untersuchungen ist FeOCl selbst ein sehr vielseitiges Wirtsgitter für die Bildung von Intercalationskomplexen. Die regelmäßige Interstratifikation von FeOCl und Graphit bedeutet also eine Wechsellagerungsstruktur, in der beide Komponenten zur Bildung von Intercalationskomplexen befähigt sind. Ein Beispiel in dieser Hinsicht ist bisher nur von A. Weiß und Mitarbeitern untersucht worden. Mit der Synthese von quellungsfähigen Schichtsilicaten zwischen den Schichten von Graphitoxid. Es war daher besonders interessant zu prüfen, ob sich ein $\text{FeOCl} \cdot \text{Graphit}$ -Intercalat als neues Wirtsgitter mit besonderen Eigenschaften für zusätzliche Intercalationen erweist oder nicht.

Nach den bisherigen Erkenntnissen ist die Fähigkeit von Graphit, Intercalationskomplexe zu bilden, auf die besondere Energiebandstruktur zurückzuführen. Gegenüber den Gastmolekülen kann das Wirtsgitter sowohl als Elektronenakzeptor, als auch als Elektronendonator wirken. Durch diesen Elektronenübergang erhält der Graphit einen polaren Charakter. Als Elektronenakzeptor tritt Graphit gegenüber stark elektropositiven Partnerverbindungen wie z.B. den Alkalimetallen auf, indem er Elektronen des Metalls in sein Leitfähigkeitsband aufnimmt(80).



Bei der Donatorwirkung werden die Elektronen aus dem Leitfähigkeitsband an das Oxidationsmittel abgegeben(81), z.B.



Werden bei der Bildung von Graphitintercalationskomplexen alle basisparallelen Schichtlücken des Graphitgitters durch Gastmoleküle besetzt, so entsteht eine gesättigte Einlagerungsverbindung, die auch als 1. Stufe bezeichnet wird. Es kann aber auch nur jeder zweite, dritte usw. Schichtzwischenraum besetzt werden (= 2., 3. usw. Stufe = Staging). Die mögliche Stapelfolge für die verschiedenen Stufen einer Einlagerungsverbindung im Schnitt senkrecht zu den Schichtebenen ist in der Abb. 71 schematisch dargestellt.

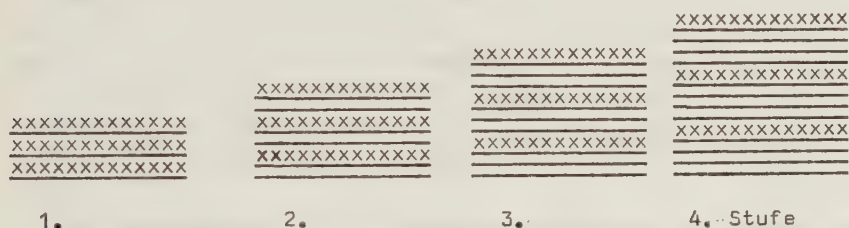
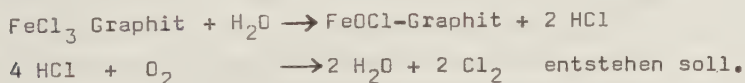


Abb. 71 Stufenweise Einlagerung bei Graphitverbindungen
(— = Graphitschicht, xxxx = Intercalatschicht)

Die Ergebnisse von Metz und Schoppen (79) sind zum Teil spekulativ, so daß die Existenz eines FeOCl -Graphit-Intercalates nicht zweifelsfrei sichergestellt ist. Man muß damit rechnen, daß unter den Bildungsbedingungen auch ein FeCl_3 -Intercalat entstanden sein könnte. Die Analysen sind nicht hinreichend genau, um zwischen beiden zu unterscheiden. d-Werte für den FeOCl -Graphit wurden nicht angegeben. Die Aussagen stützen sich vor allem auf den Nachweis von elementarem Chlor, das bei der Bildung nach

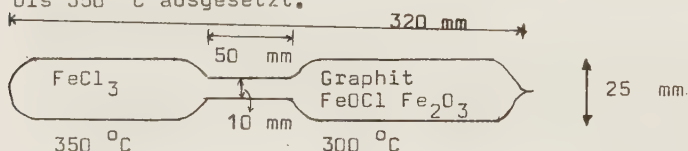


Ziel der vorliegenden Arbeit war es zu prüfen, ob die Interstratifikation von FeOCl und Graphit-Schichten zu einem neuen intercalationsfähigen Wirtsgitter führt, das besondere, von den einfachen Gittern abweichende Eigenschaften aufweist. Um Fehlinterpretationen zu vermeiden, sollte in die Untersuchungen FeCl_3 -Graphit zum Vergleich mit einbezogen werden.

5.1. Darstellung von $\text{FeOCl} \cdot \text{Graphit}$ und $\text{FeCl}_3 \cdot \text{Graphit}$

5.1.1. Darstellung von $\text{FeOCl} \cdot \text{Graphit}$

Nach Metz und Schoppen soll der $\text{FeOCl} \cdot \text{Graphit}$ aus dem $\text{FeCl}_3 \cdot \text{Graphit}$ durch vorsichtige Hydrolyse entstehen. Bei dem eigenen Experimenten wurde versucht, das FeOCl direkt aus der Gasphase einzulagern. Dazu wurde natürlicher Flockengraphit von Kropfmühl im Bayerischen Wald in Form von ca. 2 mm großen Blättchen mit FeOCl , Fe_2O_3 und FeCl_3 einem Temperaturgradienten von 300 bis 350 °C ausgesetzt.



Das eingesetzte Molverhältnis Graphit : FeOCl : Fe_2O_3 : FeCl_3 betrug 1 : 1 : 1 : 2. Die Reaktion wurde nach dem Doppelfenverfahren durchgeführt. Die Reaktionsbedingungen wurden unter Berücksichtigung der Herstellungstemperatur von FeOCl und der Sättigungstemperatur von Graphit mit FeCl_3 (1. Stufe FeCl_3 -Graphit) festgelegt. Als Reaktionshilfe waren einige Tropfen Br_2 zugegeben worden.

Nach 2 bzw. 10 Wochen Reaktionszeit wurden die Ampullen geöffnet, unter der Lupe kontrolliert und dann untersucht. Das Graphitwirtsgitter hatte dabei quantitativ reagiert. Bei der nur 2 Wochen behandelten Probe (I) wurden 2 verschiedene (001)-Interferenzen gefunden; eine davon stammt von FeOCl , das außerhalb des Graphitgitters gebildet worden war. Der Schichtabstand ($d = 783 \text{ pm}$) ist allerdings um etwa 12 pm zu niedrig. Er entspricht mehr einem nichtstöchiometrischen FeOCl . Die andere (001)-Serie sollte vom FeOCl -Graphit-Komplex herrühren. Eine Verwechslung mit FeCl_3 -Graphit ist unwahrscheinlich. Für (C_{5-9})-Graphit FeCl_3 1. Stufe, die bei Temperaturen zwischen 180 und 309 °C stabil sein soll, wird in der Literatur ein d -Wert von 937 pm angegeben; für die 2. Stufe (C_{20})-Graphit FeCl_3 zwischen 320 und 360 °C beträgt der d -Wert 1280 pm, für die 3. Stufe (C_{23})-Graphit FeCl_3 zwischen 309 und 409 °C 1621 pm(82).

Der eigene Meßwert unterscheidet sich davon deutlich. Der Wert von 1059 pm ist für eine 1. Stufe FeCl_3 -Graphit eindeutig um 122 pm zu hoch, für eine 2. Stufe um 221 pm zu niedrig.

Wenn man berücksichtigt, daß die FeOCl -Schicht eine größere Dicke hat als die FeCl_3 -Schicht, ist eine Aufweitung von ca. 122 pm gegenüber dem FeCl_3 -Graphit recht plausibel.

Nach der längeren Reaktionsdauer (10 Wochen) findet man eine zusätzliche Erhöhung des Schichtabstandes um 1049 pm auf 1211 pm; gleichzeitig werden die (001)-Interferenzen schärfer. Der erhöhte Abstand kommt dem Literaturwert für eine 2. Stufe des FeCl_3 Graphits (1280 pm) recht nahe. Es ist jedoch unwahrscheinlich, daß durch die längere Reaktionsdauer eine 1. Stufe in eine 2. Stufe übergehen sollte.

Um den zusätzlichen Anstieg des Schichtabstandes um nahezu 152 pm (1211 - 1059 pm) zu deuten, erscheint die Annahme nahe liegend, daß zunächst die FeOCl -Schicht noch nicht streng regelmäßig zwischen jeder Graphitschicht ausgebaut ist. Der Röntgenstrahl mittelt dann über unterschiedliche Schichtabstände von 335 pm und 1211 pm. Daher muß dieser Mittelwert natürlich niedriger sein als der für reinen FeOCl -Graphit. Führt man die Reaktion über sehr lange Zeit durch, läuft sie quantitativ ab. Gleichzeitig wird die Halbwertsbreite geringer, weil nur noch einheitliche Abstände auftreten. Der einheitliche d-Wert für eine 1. Stufe FeOCl -Graphit sollte daher 1211 pm betragen.

Nimmt man an, daß die Van der Waals-Wechselwirkung zwischen den FeOCl -Schichten und den Graphit-Schichten ähnlich ist, wie einerseits zwischen Graphitschichten untereinander und andererseits zwischen FeOCl -Schichten untereinander, dann sollte sich der theoretische Wert für ein regelmäßiges FeOCl Graphit-Intercalat aus der Summe der Schichtdicken ergeben. Diese Summe beträgt $335 \text{ pm} + 792 \text{ pm} = 1127 \text{ pm}$. Der gefundene Wert 1211 pm ist nur wenig höher. Das bedeutet, daß die Wechselwirkung zwischen den chemisch unterschiedlichen Schichten schwächer ist als zwischen den gleichartigen Schichten. Eine solche Vergrößerung des addi-

tiven Abstandes ist auch schon deshalb zu erwarten, weil im reinen Eisen(III)oxidchlorid die Cl-Atomschichten benachbarter FeOCl-Schichten ineinander verzahnt sind; während eine solche Verzahnung mit dem Graphitgitter nicht möglich ist.

Über den Reaktionsmechanismus selbst lassen sich noch keine Aussagen machen. Man könnte spekulieren, daß unter der Wirkung des zugesetzten Broms zunächst die Keimbildung eines Intercalates als Bromgraphit erfolgt, wodurch der Graphit eine teilweise positive Ladung übernimmt. In diese Bromgraphitkeime könnte dann das FeCl_3 eingelagert werden. Allmählich müßte dann das flüchtigere FeCl_3 im Schichtzwischenraum durch das weniger flüchtige FeOCl ersetzt werden. Experimentelle Belege für einen solchen Mechanismus stehen aber noch aus und es muß noch geprüft werden, ob sich eventuell definierte Zwischenstufen auffinden lassen oder ob ein kontinuierlicher Übergang auftritt.

5.1.2. Darstellung von FeCl_3 -Graphit(82-85)

Der FeCl_3 -Graphit wurde in Anlehnung an die Angabe in der Literatur aus Graphit und wasserfreiem FeCl_3 hergestellt. Zur Erleichterung der Reaktion wurde elementares Brom zugesetzt. Insgesamt wurde im Molverhältnis von $\text{C}_5 : 3 \text{FeCl}_3$ eingesetzt; dies entspricht einem Überschuß von ca. 200 % FeCl_3 . Auf dieses Graphit - FeCl_3 -Gemisch wurden zusätzlich 2 Tröpfchen Brom gegeben. Die Mischung wurde in einer geschlossenen Ampulle bei 285°C ca. 4 Wochen lang erhitzt. Der erhaltene FeCl_3 -Graphit lieferte einen Schichtabstand von 912 pm; dies stimmt mit dem Literaturwert befriedigend überein (C_{5-9} FeCl_3 : 937 pm) (82).

Die Struktur der Metallhalogenide-Graphit-Komplexe ist noch nicht eindeutig aufgeklärt. Bei einer Anzahl von Metallhalogenid-Graphit-Komplexen konnten einige der beobachteten (hkl)-Reflexe dem eingelagerten Metallhalogenid zugeordnet werden. Danach kann als gesichert gelten, daß die einlagerungsfähigen Chloride von Cu, Cd, In, Mo W, Mn, Fe, Co und Ni im eingelagerten Zustand innerhalb der Schichten dieselbe Struktur wie im reinen Halogenid besitzen(83,86-87). Im FeCl_3 -Graphit sollen sich die Cl-Atome der

FeCl_3 -Schichten in bestimmten bevorzugten Positionen über den Sechsecken des Graphitgitters befinden (88).

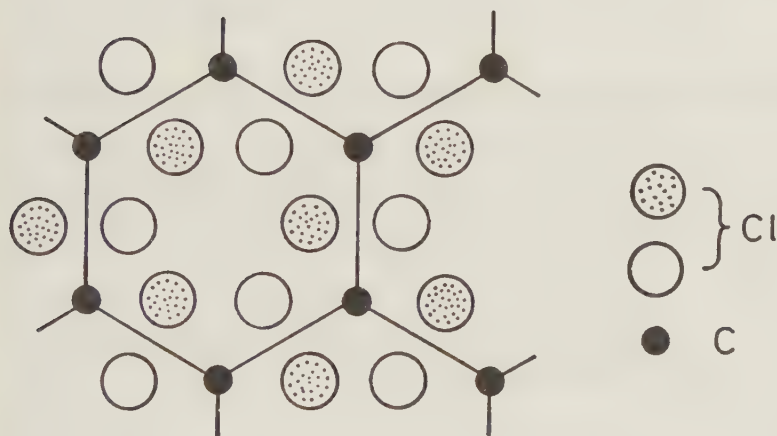


Abb. 72 Relative Lage der Cl-Atome zur C-Atomschicht im FeCl_3 -Graphit

5.2. n-Alkylaminkomplexe von FeOCl -Graphit und FeCl_3 -Graphit

Zur Darstellung der entsprechenden n-Alkylamin-Verbindungen wurden die Ausgangsproben mit einem Überschuß an entsprechenden Aminen behandelt. Mit kurzkettigen Aminen ($n_C \leq 6$) wurde weder mit den FeCl_3 - noch mit dem FeOCl -Graphit eine Reaktion beobachtet. Mit längeren Alkylaminen ($n_C \geq 6$) trat in beiden Fällen eine Reaktion auf, die sich durch ein starkes würmchenartige Aufblättern der Kristallite schon makroskopisch erkennen ließ. Dieses Verhalten ist in folgendem Abb. 73 angedeutet.

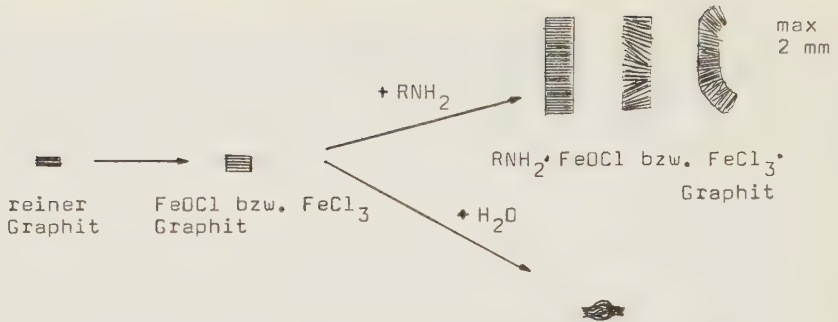


Abb. 73. Volumenzunahme des FeOCl- bzw. FeCl₃-Graphit-Komplexes bei der Reaktion mit dem n-Alkylamin

Die Aminderivate von FeOCl·Graphit und FeCl₃·Graphit unterscheiden sich nur wenig, wie ein Vergleich der d-Werte in Tab. 38 zeigt. Im Vergleich zu den FeOCl·Amin-Intercalaten sind die d-Werte deutlich kleiner.

Tab. 38. Schichtabstand der Alkylamin-Graphit-FeOCl-Komplexe und Reaktionsbedingungen.

$\text{C}_{x+1}\text{H}_{2x+1}\text{NH}_2$ x =	beobachtete (001)-In- terferenzen	Schicht- abstand d (pm)	Schicht- abstand FeOCl Amin	Reaktionsbedingungen	
				Temper. (°C)	Zeit (Std.)
1	-	-		20	20
2	-	-		20	8
3	-	-		20	8
4	-	-		20	8
5	-	-		20	8
6	3	1902 ± 6	2601	20	8, 72
8	4	2386 ± 9	2985	20	8, 72
10	3	2849 ± 3	3539	20	8, 72
12	2	3172 ± 1	4005	65	8, 72
14	2	4112 ± 0	4549	65	8, 72
16	2	4441 ± 1	5119	65	8, 72
18	2	4934 ± 1	5709	65	8, 72

Die Reaktionsbedingungen sind zum Teil relativ milde. Mit dem FeCl_3 -Graphit waren im allgemeinen längere Reaktionszeiten notwendig. Im Gegensatz zu den FeOCl -Graphit-Präparaten traten hier auch häufiger uneinheitliche Schichtabstände auf. Fast immer wurde neben der Einlagerungsverbindung auch Graphit mit einem Schichtabstand von 340 pm gefunden. Das heißt, im Falle des FeCl_3 -Graphit, wurde durch das Amin das Halogenid teilweise aus dem Schichtzwischenraum extrahiert, wodurch das Gitter zum ursprünglichen Graphitgitter kollabierte.

Die Schichtabstände der FeOCl -Graphit-Präparate nach der Behandlung mit den n-Alkylaminen sind in der Abb. 74 gegen die C-Atomzahl in der n-Alkylkette aufgetragen. Dabei sind mehrere Meßwerte an ausgelesenen Einkriställchen gewonnen worden; dies zeigt, daß nicht etwa äußerlich anhaftende Komponenten wie FeOCl oder FeCl_3 eine scheinbare Schichtaufweitung vortäuschen. Es muß sich um echte Graphit-Intercalationsverbindungen handeln. Am Diffraktometer, wo über viele Kristallite jeweils gemittelt wird, wurden meistens etwas höhere Schichtabstände als an Einkristallen gefunden; zum Teil betrugen die Unterschiede bis zu 200 pm. Dies könnte damit zusammenhängen, daß die (001)-Folgen häufig nicht integral, die Präparate also noch nicht homogen waren. Die 1. Ordnung der nichtintegralen Pulveraufnahmen stimmt dagegen mit den Einkristallwerten viel besser überein. Für die Deutung mit einer Nichtintegralität spricht auch der Intensitätsgang. Bei nichtintegralen Serien war (002) kaum zu sehen. Bei den integralen Einkristallen war (002) deutlich vorhanden. Faßt man alle Werte zusammen, so ergibt sich in erster Näherung eine Gerade, die durch den Ausdruck

$$d \text{ (Schichtabstand)} = 253 n_c + 298 \text{ (pm)}; r^2 = 0,99$$

für Messungen an Kriställchen beschrieben wird. Diese Gleichung sagt aus, daß der Schichtabstand pro C-Atom in der Alkylkette um 253,0 pm steigt. Das ist recht genau der theoretische Wert für senkrecht stehende bimolekulare Schichten (2x126,5 pm). Man muß also annehmen, daß in diesen Komplexen entweder bimolekulare Schichten ausgebildet sind oder monomolekulare Schichten mit der gesamten Schichtenfolge Graphit, monomolekulare Aminsicht, FeOCl , monomolekulare Aminsicht und Graphit. In beiden Fällen müssen die Alkylketten senkrecht zu den Schichtebenen stehen.

Um Fehlerquellen auszuschalten, wurden die Werte zunächst mit den Alkylaminkomplexen des reinen FeOCl verglichen. Diese Werte sind in Abb. 74 mit eingezeichnet. Sie sind im allgemeinen um 300 bis 500 pm höher als die der Derivate von $\text{FeOCl} \cdot \text{Graphit}$. Eine Verwechslung mit Intercalationskomplexen des FeOCl erscheint dadurch wenig wahrscheinlich. Die d-Werte der entsprechenden Alkylamincarbamate liegen den Meßwerten sehr viel näher.

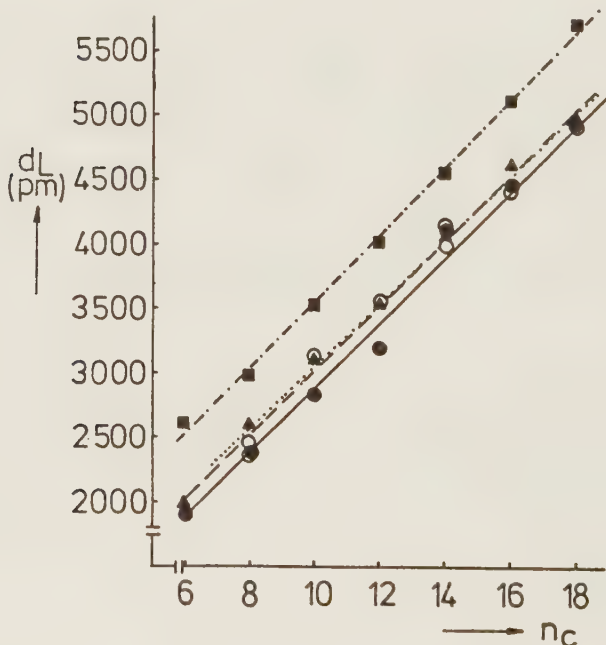


Abb. 74. Abhängigkeit des Schichtabstandes von der Alkylkettenlänge des eingelagerten Amins.

- : d-Werte von $\text{FeOCl-Graphit-RNH}_2$ -Kriställchen
- ▲ : d-Werte von $\text{FeOCl-Graphit-RNH}_2$ -Pulvern
- : d-Werte von $\text{FeCl}_3\text{-Graphit-RNH}_2$ -Intercalaten
- : d-Werte von FeOCl-RNH_2 -Intercalaten

Eine Verfälschung durch Carbamate läßt sich aber zumindest in all denjenigen Fällen sicher ausschließen, in denen Einkristallplättchen untersucht worden sind. Es wäre äußerst unwahrscheinlich, daß Carbamate orientiert auf den Kristallplättchen des Graphits aufwachsen und dort diese Abstände erzeugen.

Die eindeutige Charakterisierung des Reaktionsproduktes wird allerdings erschwert durch die Tatsache, daß die Behandlung von FeCl_3 -Graphit mit Alkylamin zu relativ ähnlichen Schichtabständen führte. Für den Bereich $n_c = 10$ bis 18 ergibt sich hier eine Gerade

$$d = 220 n_c + 920 \text{ (pm)}; \quad r^2 = 1 \quad 10 \leq n_c \leq 18$$

$$d = 237 n_c + 666 \text{ (pm)}; \quad r^2 = 0,99 \quad 8 \leq n_c \leq 18$$

Eine weitere Fehlerquelle besteht schließlich darin, daß bei den Versuchen, das Amin einzulagern, das FeCl_3 bzw. FeOCl in einer Konkurrenzreaktion aus dem Schichtzwischenraum extrahiert wird und auf die Oberfläche der Graphitkristalle Alkylammoniumchloroferrate (III) ausfallen können. Aus diesem Grund war es notwendig, auch diese Verbindungen zum Vergleich in die Untersuchungen mit einzubeziehen. Die d -Werte dieser Chloroferrate sind deutlich niedriger als die der entsprechenden Graphit-Einlagerungsverbindungen ($n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_3 \text{ FeCl}_4$: $d = 2009 \pm 16 \text{ pm}$, $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3 \text{ FeCl}_4$: $d = 2232 \text{ pm}$). Besonders auffallend ist hier der Unterschied in den Intensitäten der (001)-Interferenzen. Für Dodecylammoniumchloroferrat ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3 \text{ FeCl}_4$) sind Werte in der Tab.39 zusammengestellt. In der Abb. 75 sind die Röntgendiagramme verglichen.

Tab. 39 Röntgendiffraktometerdiagramm von $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3 \text{ FeCl}_4$

2θ	$d \text{ (pm)}$	$\bar{d} \text{ (pm)}$	I/I_0	$h \ k \ l$
3,94	2243	2232 ± 10	100	"001"
7,95	1112		39	"002"
11,91	743		9	"003"

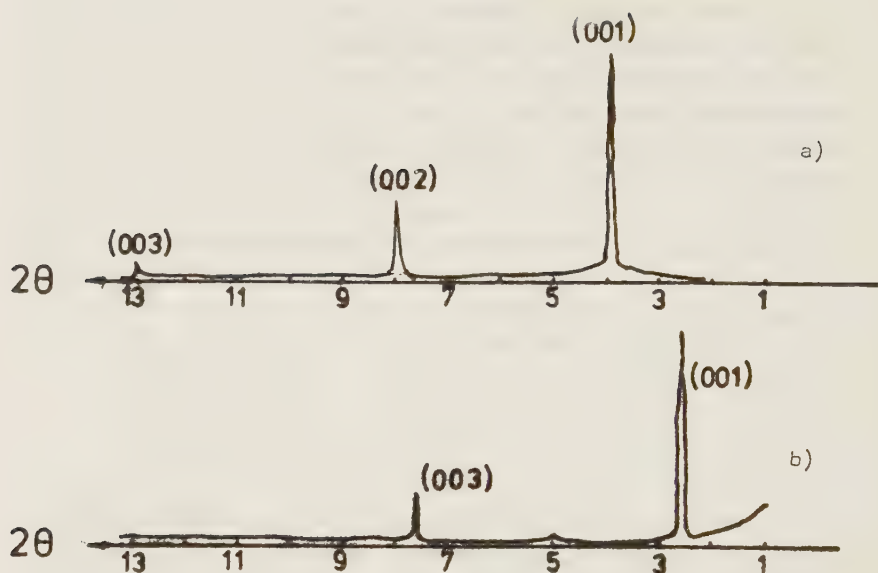
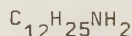


Abb. 75 a : Röntgendiffraktordiagramm von $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3\cdot\text{FeCl}_4$

b : Röntgendiffraktordiagramm von Graphit $\cdot\text{FeOCl}\cdot$



Der Intensitätsverlauf ist hier so charakteristisch unterschiedlich, daß man eine derartige Verunreinigung ausschließen kann.

Aus der Versuch, eine klarere Aussage mit Hilfe der Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände zu treffen, schlug mehr oder weniger fehl. Sowohl die $\text{FeOCl}\cdot\text{Graphit}$ -Komplexe als auch die $\text{FeCl}_3\cdot\text{Graphit}$ -Komplexe mit Alkylaminen zeigen eine deutliche Temperaturabhängigkeit, bei höheren Temperaturen verschwinden die (001)-Interferenzen. In der Tab. 40 ist diese Temperatur als Funktion der Alkylkettenlänge aufgeführt. Sie ähnelt sehr stark der Zersetzungstemperatur der Carbamate, wie sie sich bei zweitägigem Stehen an CO_2 -haltiger Luft aus den Aminen bilden. Ohne die Röntgendaten von Einkristallen wären daher die Aussagen unsicher.

Eine eindeutige positive Aussage wurde auch beim n-Octylamin- FeCl_3 -Graphit im Temperaturverhalten gefunden. Hier war der Komplex noch bei 110 °C stabil.

Tab. 40 Vergleich der Temperaturen, bei denen die (001)-Interferenzen erstmals nicht mehr auftreten.

$\text{C}_x\text{H}_{2x+1}\text{NH}_2$ x =	Temperatur, bei der die (001)-Interferenzen verschwinden in °C		
	$\text{FeOCl} \cdot \text{Graphit}$ $\cdot \text{RNH}_2$	$\text{FeCl}_3 \cdot \text{Graphit}$ $\cdot \text{RNH}_2$	Carbaminat
10	-	66	61,7
12	62,2	32	-
14	79,8	-	82 - 86
16	77,6	93 (87,5)	-
18	79,6	94,8 (84,9)	82 - 86

Die Frage, warum bei allen anderen Komplexen die (001)-Interferenzen beim Aufheizen verschwinden, muß noch näher untersucht werden. Es könnte damit zusammenhängen, daß die Kristalle bei höherer Temperatur in Einzelschichten auseinanderschwimmen können, also quasi in Lösung gehen. Damit würde übereinstimmen, daß sie sich beim Abkühlen sofort wieder parallel lagern und wieder (001)-Interferenzen liefern. Carbamate zersetzen sich oberhalb des "Schmelzpunktes" und bilden sich beim Abkühlen nur sehr langsam durch CO_2 -Aufnahme zurück. Bei langkettigen Aminen kristallisiert zunächst das freie Amin. Auch dies spricht dafür, daß die Aminkomplexe von FeCl_3 -Graphit und FeOCl -Graphit vorliegen.

6. Einlagerungsverbindungen von Halloysiten

Halloysit gehört zu den Tonmineralien. Diese lassen sich von ihrer Struktur her in drei große Gruppen unterteilen (89-93)

1. Minerale vom Kaolinittyp
2. glimmerartige Schichtsilicate und
3. Minerale vom Chlorittyp.

Allen drei Gruppen ist gemeinsam, daß die Si-Atome von 4 O-Atomen tetraedrisch umgeben sind. Jeweils 3 dieser O-Atome gehören gleichzeitig noch zu einem benachbarten Tetraeder. Dadurch entsteht ein zweidimensional unendlicher Schichtverband aus Tetraedern mit der stöchiometrischen Zusammensetzung $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{-2}$. (=Tetraederschicht). Die vierten, nicht an einer Si-O-Si-Bindung beteiligten Sauerstoffatome stehen alle nach der gleichen Seite aus der Schicht heraus. Dies führt dazu, daß derartige Anionenschichten für sich allein unbeständig sind. Sie werden durch Kondensation der herausstehenden Si-OH-Gruppen mit $M(\text{O},\text{OH})$ -Schichten stabilisiert; in diesen sind die M-Atome oktaedrisch umgeben (=Oktaederschicht). Die verschiedenen Typen von Schichtsilicaten unterscheiden sich durch die Art und Verknüpfung von Tetraeder- und Oktaederschichten. Bei den Mineralien des Kaolinittyps ist jeweils ein tetraedrischer Si_2O_5 -verband mit einer Oktaederschicht verknüpft.

$\text{Si}_4\text{O}_{10} \cdot \text{Al}_4(\text{OH})_8$	bzw.	$\text{Si}_4\text{O}_{10} \cdot \text{Mg}_6(\text{OH})_8$
Tetra- Okta- eder- eder- verband verband		Tetra- Okta- eder- eder- verband verband
dioktaedrisch		trioktaedrisch

Halloysit gehört zur Kaolinit-Gruppe. Er hat chemisch die gleiche Zusammensetzung wie der Kaolinit, kann sich von ihm allerdings durch den Wassergehalt unterscheiden. Der wesentliche und wichtigste Unterschied liegt im Kristall-Habitus. Kaolinit selbst bildet ebene, plättchenförmige Kristalle, die meistens aus sehr gut ausgebildeten Sechsecken bestehen. Im Gegensatz dazu sind die Halloysitteilchen entweder zu dünnen Röhrchen eingerollt oder seltener zu Schalen gekrümmt. Die Ur-

sache für diese Krümmung liegt darin, daß die oktaedrische $\text{Al}(\text{O},\text{OH})$ -Schicht in ihren Dimensionen nicht zur Si-O -Schicht paßt; die Oktaederschicht ist etwas kleiner. In einer ebenen Struktur muß also entweder die $\text{Al}(\text{O},\text{OH})$ -Schicht geweitet oder die Si-O -Schicht kontrahiert werden. Unabhängig davon, welche der beiden Adaptationen erfolgt oder ob beide beteiligt sind, kann der plane Kristall nicht im Minimum der potentiellen Energie liegen.

Der Kristall gelangt dagegen in das Minimum der potentiellen Energie, wenn sich die Schichten krümmen. Dabei muß die kürzere $\text{Al}(\text{O},\text{OH})$ -Schicht auf der Innenseite, die längere Si-O -Schicht auf der Außenseite liegen. Sie erhält dadurch den etwas größeren Krümmungsradius und beansprucht deshalb eine größere Länge.

Wahrscheinlich existieren aber zwischen Kaolinit und Halloysit auch noch geringe Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung. Im Halloysit ist nämlich zwischen den Schichten noch eine Wasserschicht eingebaut, die allerdings sehr leicht abgegeben werden kann. In der Literatur wird die wasserhaltige Form als Halloysit angegeben. In der angelsächsischen Literatur unterscheidet man auch "hydrated Halloysite" und "dehydrated Halloysite". Eine andere Möglichkeit besteht darin, den Schichtabstand mit anzugeben. Man kann dann von 1000 pm-Halloysit oder 720 pm-Halloysit sprechen.

Daß in den ebenen Kaolinitkristallen aufgrund des Misfits von Oktaeder- und Tetraeder-Schicht eine Spannung besteht, haben A. Weiß und Russow (94) bei der Bildung von Kaolinit-Einlagerungsverbindungen gezeigt. Wenn man den Schichtabstand sehr stark aufweitet und dann Schwerkkräfte darauf einwirken läßt, lösen sich von den Kaolinitkristallen dünne Schichtpakete ab, die sich einrollen und von röhrenförmigen Halloysit nicht mehr zu unterscheiden sind. Beim Auswaschen der eingelagerten Moleküle bleibt der röhrenförmige Habitus erhalten. Man könnte daher postulieren, daß die Halloysite in der Natur über einen Einlagerungskomplex entstanden sind. Bei der Bildung der Einlagerungskomplexe werden die Schichten im

Übergangszustand verkrümmt. Die Verkrümmung erfolgt nur in Richtung der natürlichen Krümmungstendenz und das könnte in allen Fällen spontan zum Einrollen führen.

Im Zusammenhang mit der Bildung von Einlagerungskomplexen ist es interessant, wie sich Kristalle verhalten, die von vorneherein schon entweder röhrenförmig oder schalenförmig gekrümmt sind. Wenn bei der Einlagerung der Schichtabstand sehr stark aufgeweitet werden muß, muß sich natürlich der Krümmungsradius sehr stark ändern. Es könnte sein, daß dadurch die Einlagerung oder eine starke Schichtaufweitung sehr stark mechanisch gehemmt wird. Diese Fragestellung sollte in der vorliegenden Untersuchung an typisch röhrenförmigen Halloysiten aus Korea und an schalenförmigen Halloysiten aus Japan geprüft werden.

Die ersten Einlagerungsverbindungen in Halloysit sind von McEwan näher untersucht worden. Ihm ist es gelungen, Wasser zwischen den Schichten durch Methanol, Glycol oder Glycerin zu ersetzen. Die Einlagerung eines Salzes ist zum ersten Mal von A. Weiß und Mitarbeitern demonstriert worden; sie haben gezeigt, daß das Wasser durch Ammoniumfluorid ersetzt werden kann (95). Ammoniumfluorid kann ein ähnliches Wasserstoffbrückenbindungssystem ausbilden wie das Wasser in einer quasi-Eisstruktur. Etwas später haben dann Wada einerseits und Garrett und Walker andererseits andere Salze in das Halloysitgitter eingelagert (96-97).. Die Analogie im Reaktionsvermögen von Halloysit und Kaolinit wurde dann von A. Weiß und Russow gezeigt; später haben Camazarro und Garcia (98) und Olejnik, et al (99) die DMSO-Einlagerung studiert. Carr und Chih haben ab 1971 eine große Zahl von Halloysit-Komplexen untersucht (100). Keller hat darauf hingewiesen, daß die Herstellung von Einlagerungsverbindungen des Halloysits und das anschließende Auswaschen mit Wasser immer zur hydratisierten Form zurückführt. Er hat deshalb diese Methode vorgeschlagen, um dehydratierten Halloysit sicher von Kaolinit zu unterscheiden. A. Weiß und Range und Mitarbeiter haben aber dann zeigen können, daß diese Hydratbildung nicht eindeutig ist, weil es auch Kaolinite gibt, die z.B. nach dem Auswaschen von eingelagertem Kaliumacetat

eine Hydratform bilden können. Nach diesen Untersuchungen gibt es sowohl Übergangsreihen zwischen Halloysit und dem Fire-Clay-Mineral, als auch zwischen Halloysit und reinem Kaolinit.

a). röhrchenförmige Halloysite

6.1. Halloysit-Diol-Intercalationskomplexe

Der Ethylenglykol- und Glyzerin-Komplex des Halloysits ist in der Literatur sehr eingehend untersucht worden. Andere Di-ole dagegen wurden entweder nur sehr oberflächlich oder nicht geprüft. Propandiole wurden allerdings bereits von MacEwan (101) in die Untersuchung mit einbezogen. Bei den Diolen besteht formal die Möglichkeit, daß stärkere Wechselwirkungen mit beiden Seiten der Silicatschichten auftreten können, da die OH-Gruppe einerseits als Donor für Wasserstoffbrücken, andererseits aber auch als Akzeptor wirken kann.

Zur Herstellung der Halloysitkomplexe wurden die Halloysitproben zunächst mit Hydrazinhydrat behandelt, um sie quantitativ in die solvatationsfähige Form überzuführen. Dann wurde Hydrazinhydrat durch 99 %iges Methanol verdrängt. Nach 20-stündiger Einwirkungsdauer wurde das Methanol durch Behandlung mit 1,3-Propandiol verdrängt. Dieser 1,3-Propandiol-Halloysit diente dann als Ausgangsverbindung für die Darstellung der weiteren Diol-Komplexe.

In der Tab. 41 sind die beobachteten Schichtabstände der drei koreanischen Halloysite zusammengestellt. Mit Hydrazinhydrat unterscheiden sich die drei verschiedenen Halloysite; der Seng Cho-Halloysit liefert einen etwas größeren Schichtabstand. Nach der Verdrängung von Hydrazinhydrat durch Methanol sind die Abstände aber innerhalb der Fehlergrenze gleich. Dasselbe gilt für die Präparate, in denen das Methanol durch 1,3-Propandiol verdrängt ist. Dabei erfolgt noch einmal eine Aufweitung des Schichtabstandes um ca. 32 pm. Überraschend liefert das 2,3-Butandiol einen fast um 100 pm höheren Schichtabstand. Offensichtlich hängt dies mit dem großen Platzbedarf der endständigen Methylgruppen zusammen. Dafür spricht, daß das 1,2-Butandiol im Vergleich zum 1,3-Propandiol nur einen

Tab. 41 Die gefundenen Schichtabstände der Diol-Halloysit-Einlagerungsverbindungen.

Gastkomponente	Reaktionsbedingungen		beobachtete Schichtabstände (pm)		
	Zeit (Std)	Temp. (°C)	Halloysit von Obu	Halloysit von Dan-Sung	Halloysit von Seng-Cho
Ausgangsphase	-	-	1005 720	- 726	1005 720
Hydrazinhydrat	20	20	1016	1028	1040
Methanol	20	20	1040	1046	1040
1,3-Propandiol	20	20	1072	1078	1078
2,3-Butandiol	48	20	1171	1171	1171
1,2-Butandiol	48	20	1088	1085	1085
1,4-Butandiol	48	20	1085	1085	1092
1,5-Pentandiol	48	20	1092	1092	1072
1,6-Hexandiol	48	65	1040	-	1072
	96	65	711	-	711
1,7-Heptandiol	168	65	720	728	729

um ca. 16 pm erhöhten Wert liefert. Auch das 1,4-Butandiol liefert den gleichen Wert. Mit 1,5-Pentandiol gelingt die Verdrängung noch; hier liefert allerdings der Seng-Cho-Halloysit bereits einen etwas kleineren Schichtabstand. Mit noch längeren Alkandiolen geht die Reaktion nur noch sehr schwierig oder gar nicht mehr. Mit dem 1,7-Heptandiol wird in keinem Falle mehr ein Einlagerungskomplex beobachtet. Bei

dem Versuch zur Einführung des Heptandiols wird das Propandiol aus dem Schichtzwischenraum extrahiert; der Schichtabstand kollabiert auf etwa 720 bis 730 pm. Dieser Zusammenbruch des Gitters setzt mit dem 1,6-Hexandiol schon ein; die Proben liefern uneinheitliche Schichtabstände. Ein Teil des Präparates ist bereits kollabiert. Es ist zu erwarten, daß durch eine sehr stark verlängerte Behandlung auch hier das Propandiol quantitativ extrahiert wird.

Zusammenfassend ergibt sich, daß stark hydrophile Diole durch Verdrängung eingeführt werden können. In allen Fällen bildet sich aber nur eine monomolekulare Schicht des Diols. Wenn der hydrophobe Anteil im Molekül sehr groß wird, dann gelingt die Einführung in den Schichtzwischenraum nicht mehr. Die vorhandenen organischen Moleküle werden im Gegenteil aus dem Schichtzwischenraum extrahiert und das Gitter bricht zusammen.

6.2. Halloysit-Alkanol-Intercalationskomplexe

Wie bereits erwähnt, sind die einfachen Alkanolkomplexe mit kleinen Alkoholmolekülen bereits von MacEwan (102) hergestellt worden. Ziel der vorliegenden Arbeit war es, Komplexe mit langkettigen Alkanolen darzustellen. Für die Präparation wurde zunächst wieder der Hydrazinhydratkomplex hergestellt. Dann wurde das Gitter durch Ammoniumacetat stärker aufgeweitet; dabei unterschieden sich die drei koreanischen Halloysite nicht mehr. Dann wurde schließlich das Ammoniumacetat durch n-Decylamin verdrängt. Die Verdrängung gelingt, die Reaktionsprodukte sind aber in ihren Eigenschaften sehr stark von Einzelheiten des experimentellen Vorgehens abhängig, insbesondere von der Einwirkungsdauer. Wie die Werte in der Tab. 42 zeigen, wurden recht unterschiedliche Schichtabstände beobachtet. Nach sehr langer Einwirkungsdauer ergeben sich relativ hohe d-Werte, die zwischen 3399 pm und 3995 pm liegen. Aus dem Decylamin komplex wurde dann das Amin durch den gewünschten Alkohol verdrängt; dabei wurden zwei verschiedene Serien durchgeführt. In dem einen Fall wurde Decylamin zu-

nächst durch Decanol verdrängt, dieses dann durch Octanol, und dieses wiederum durch Dodecanol. In einer zweiten Serie wurde über den gleichen Weg der Decanolkomplex hergestellt und von diesem ausgehend dann der Decylalkohol entweder durch Dodecanol, Tetradecanol, Hexadecanol oder Octadecanol verdrängt. Die Meßwerte sind in den Tabellen 42 und 43 zusammengestellt.

Tab. 42 Schichtabstände der Alkanol Halloysit-Einlagerungsverbindungen

Gastkomponente	Einwirkungs- dauer bei Raumtempera- tur (Std.)	beobachtete Schichtabstände (pm)		
		Obu	Dan-Sung	Seng-Cho
Hydrazinhydrat	24	1016	1028	1040
Ammoniumacetat (pH = 8,5)	24	1426	1425	1426
Decylamin	4	2761	2805	diffus
↓ Decanol	24	1424	1426	1426
↓ Decylamin	96	2677 (sw) 1437 (st)	2719 (sw) 1426 (st)	diffus 1426
↓ Decanol	168	3399 ± 1	3943 ± 26	3995 ± 24
↓ Decanol	120 192	3524 ± 16 3536 ± 1	3507 ± 9 3524 ± 16	3507 ± 9 3524 ± 16
↓ Octanol	24 48 726	3100 3036 ± 19 2940 ± 7	3100 3036 ± 19 2948 ± 2	3013 ± 27 2999 ± 19 2938 ± 21
↓ Dodecanol	192 bei 70°C	4611 ± 21	4109 ± 28 4146 ± 8	4090 ± 92 4071 ± 99

(sw) = schwach, (st) = stark

Tab. 43 Schichtabstände der Alkanol-Halloysit-Komplexe

Gastkomponente	Reaktionsbedingungen		beobachtete Schichtabstände (pm)	
	Zeit (Std)	Temp. (°C)	Übu	Dan-Sung
Hydrazinhydrat	8	20	1016	1028
Ammoniumacetat	72	20	1426	1425
Decylamin	504	20	3479 ± 1	3421 ± 2
Decanol	288	20	diffus uneinheitlich	diffus uneinheitlich
	360	20	3671 ± 37 (001) diffus	3591 ± 64
	504	20	3842 3683 uneinheitlich	3682 3560 uneinheitlich
	576	20	3927 3683 uneinheitlich	3398 3683 3801
	768	20	3697	3621
	792	20	3698	3658
Dodecanol	312	70	3927 3709 uneinheitlich	3213 3535 3490 uneinheitlich
Tetradecanol	312	70	3534 3861 uneinheitlich	3534 3861 uneinheitlich
Hexadecanol	312	70	diffus uneinheitlich	diffus uneinheitlich
Oktadecanol	312	70	diffus uneinheitlich	diffus uneinheitlich

Die Ammoniumacetat-Derivate der drei Halloysite liefern exakt gleiche Schichtabstände. Die mit Decylamin gefundenen maximalen Werte sprechen dafür, daß sich die Aminmoleküle in bimolekularen Schichten anordnen, bei denen die Alkylketten zu mindest sehr steil zu den Silicatschichten stehen. Derartige Bilayerkomplexe bei der Einlagerung in Vertreter der Kaolinitgruppe sind ungewöhnlich. Man hatte nämlich früher angenommen, daß wegen des polaren Charakters der Kaolinit- bzw. Halloysitschichten polare Moleküle mit dem einen Dipolende an die Si-O-Schicht, mit dem anderen Dipolende an die OH-Schicht angelagert würden. Die hier vorliegenden Komplexe sind die ersten gesicherten Bilayerkomplexe, wenn man vom Ammoniumhydrogenacetatkomplexen absieht.

Einen Hinweis über den Mechanismus der Verdrängungsreaktion erhält man beim Vergleich der Werte, die sich nach unterschiedlich langer Decanol-Behandlung einstellen. Bei sehr kurzer Behandlung erniedrigt sich nämlich der Schichtabstand des Decylamin-Halloysits sehr stark auf etwa 1424 pm. Dieser kleine Schichtabstand spricht dafür, daß die Decanol-Moleküle flach zwischen den Schichten liegen und dort ein flach liegendes bimolekulares System ergeben. Bei sehr viel längerer Einwirkungsdauer des Decanols erhöht sich aber dann der Schichtabstand wieder und man erreicht nach sehr langer Einwirkungsdauer des Decanols fast die gleichen d-Werte wie mit dem Decylamin.

Die drei Halloysite unterscheiden sich etwas. Nur die Proben Dan-Sung und Seng-Cho stimmen überein. Die Probe Obu liefert dagegen nur 3399 pm. Die Schichtabstände der Decanolpräparate dagegen sind innerhalb der Fehlergrenze gleich. Worauf diese Unterschiede beruhen, läßt sich noch nicht sicher angeben. Durch Verdrängung des Decanols durch Octanol erniedrigt sich der Schichtabstand um etwa 500 pm; die Differenz spricht dafür, daß zum Mindesten die Kettenenden senkrecht zu den Silicatschichten stehen und all-trans-Konformation haben.

Mit Dodecanol erhöht sich der Schichtabstand sehr stark; die Abstandserhöhung ist beim Halloysit von Seng Cho wieder etwas über 500 pm/2 CH₂-Gruppen, was wiederum für senkrecht stehende Alkylketten spricht. Bei den beiden anderen Proben ist die Aufweitung allerdings wesentlich größer. Hier müssen Besonderheiten vorliegen, die noch nicht erklärt werden können. Die Versuche, vom Decanol ausgehend, auch sehr lange Alkohole einzuführen, waren weniger erfolgreich. Hier wurden nicht die erwarteten starken Erhöhungen des Schichtabstandes gefunden; es ist noch nicht sicher, ob die Verdrängung mit den ganz langen Alkoholen tatsächlich gelungen ist.

b) Schalenförmige Halloysite

6-3. Alkylamin und Alkanol - Einlagerungsverbindungen

Die drei Proben von japanischen Halloysiten wurden erst zu einem Zeitpunkt erhalten, als die übrigen Untersuchungen schon sehr weit vorangeschritten waren. Daher wurden diese Proben in gesonderten Versuchsreihen charakterisiert und umgesetzt. In der Tab. 44 ist die Reaktivität durch die Schichtabstände nach der Einlagerung von Dimethylsulfoxid und Ammoniumacetat zusammengefaßt. Die Proben reagieren alle quantitativ. Sie unterscheiden sich in der Schichtaufweitung innerhalb der Fehlergrenze praktisch nicht.

Tab.44 Schalenförmige Halloysite unter DMSO und Ammoniumacetat
(Umsetzung bei Raumtemperatur)

Halloysit von	Reaktions- dauer (Std)	Unter DMSO		Nach Umsetzung mit NH ₄ -Acetat	
		d(pm)	Δd(pm)	d(pm)	Δd(pm)
Nagano	7	1244	521	1427±1	704
Gifu	8	1252	529	1427±1	704
Kagoshima	19	1252	529	1427±1	704

Der gleiche Befund war auch mit Hydrazinhydrat, Kaliumacetat, Glyzerin und Ethylenglykol erhalten worden. (vgl. Seite 29).

Die Verdrängung von Ammoniumacetat durch längerkettige Amine ist eine sehr langwierige Reaktion.

Mit Hexylamin sind nach 24 Stunden - Reaktionsdauer die Endwerte noch nicht erreicht. Erst nach etwa 240 Stunden ändert sich der Schichtabstand nicht mehr (Tab.45).

Tab. 45 Verdrängung von NH_4 -Acetat in japanischen Halloysiten durch n-Hexylamin.

$$(d_{\text{NH}_4\text{Ac}} = 1427 \text{ pm}; \quad d_0 = 723 \text{ pm})$$

Halloysit- probe von	Reaktions- zeit (Std)	Schicht- abstand $d(\text{pm})$	Schicht- aufwtg $\Delta d(\text{pm})$	Reaktions- zeit (Std)	Schicht- abstand $d(\text{pm})$	Schicht- aufwtg $\Delta d(\text{pm})$
Nagano	24	2501 ± 4	1778	240	2522 ± 5	1799
Gifu	24	2501 ± 4	1778	240	2522 ± 5	1799
Kagoshima	24	2504 ± 2	1781	240	2522 ± 5	1799

Bei den Versuchen, das Ammoniumacetat durch n-Octylamin zu verdrängen, werden noch längere Reaktionszeiten benötigt (Tab. 46).

Tab. 46 Verdrängung von NH_4 -Acetat in japanischen Halloysiten durch n-Octylamin

Hal- loy- sit	Reak- zeit (Std)	Schicht- abstand $d(\text{pm})$	Schicht- aufwtg $\Delta d(\text{pm})$	Reak- zeit (Std)	Schicht- abstand $d(\text{pm})$	Schicht- aufwtg $\Delta d(\text{pm})$	Reak- zeit (Std)	Schicht- abstand $d(\text{pm})$	Schicht- aufwtg $\Delta d(\text{pm})$
N.	24	2988 ± 12	2265	48	2959 ± 16	2236	240	2991 ± 8	2268
G.	24	2995 ± 4	2272	48	3036 ± 19	2313	240	3036 ± 19	2313
		3285 ± 35	2562						
K.	24	2949 ± 16	2226	40	3040 ± 20	2317	240	3132 ± 5	2409

N. = Nagano

G. = Gifu

K. = Kagoshima

Auch nach 240 Stunden ist noch nicht bei allen Proben der Endzustand erreicht. Hier zeigt sich dann auch, daß die Proben sich in ihrer Reaktivität etwas unterscheiden: die Probe Nagano reagiert am langsamsten, die Probe Kagoshima am raschesten. Wenn die Alkylkettenlänge weiter ansteigt, machen sich die Unterschiede in der Reaktivität noch stärker bemerkbar. Die Werte über die Verdrängung des Ammoniumacetat mit n-Decylamin sind in der Tab. 47 zusammengestellt.

Tab.47 Verdrängung von NH_4Acetat in japanischen Halloysiten durch n-Decylamin

Hal- loy- sit	Reak- zeit (Std)	Schicht- abstand d(pm)	Reak- zeit (Std)	Schicht- abstand d(pm)	Reak- zeit (Std)	Schicht- abstand d(pm)	Reak- zeit (Std)	Schicht- abstand d(pm)
N.	24	3449 $\pm$ 99	48	3466 $\pm$ 1	240	3465 $\pm$ 8	264	3471 $\pm$ 2
G.	24	3512 $\pm$ 39	48	3484 $\pm$ 23	240	3465 $\pm$ 8	264	2477 $\pm$ 30
K.	24	3717 $\pm$ 73	48	3683 $\pm$ 1	240	3683 $\pm$ 1	264	3632 $\pm$ 13

Bei den Versuchen mit n-Dodecylamin wurden bei den meisten Proben zunächst uneinheitliche Schichtabstände erhalten. Erst nach einer extrem langen Reaktionsdauer von etwa 720 Stunden bei 70°C wurden in allen drei Fällen eindeutige Schichtabstände gefunden. Die Absolutbeträge sind bei den 3 Halloysitproben unterschiedlich. Es könnte sein, daß hier unter Umständen noch längere und härtere Reaktionsbedingungen angewendet werden müssen. Die Werte für die Untersuchungen mit n-Dodecylamin sind in der Tab.48 zusammengefaßt.

Tab. 48 Verdrängung von NH_4Acetat in japanischen Halloysiten durch n-Dodecylamin

Halloysit- Probe von	Reakt.- zeit bei 70°C (Std)	(001)- Serien	Schicht- abstand d(pm)	Mittel- wert (pm)	Reakt.- zeit bei 70°C (Std)	(001)- Serien	Schicht- abstand d(pm)
Nagano	240	001 002 003	3895 3890 3898	3894 $\pm$ 4	720	001 002 003	4749 4053 3928
Gifu	240	001 002 003	uneinheitlich		720	001 002 003	4775 4418 diffus
Kagoshima	240	001 002 003	uneinheitlich		720	001 002 003	diffus 4390 4259

Um kinetische Hemmungen zu verringern, welche eventuell mit der Änderung der Krümmung der Schichten verbunden sein könnten, wurde in einer zweiten Versuchsserie das Propping-Open-Verfahren angewendet. Zunächst wurde wieder in allen Fällen die $\text{NH}_4\text{-Acetat}$ -Proben hergestellt. Aus diesen wurde dann das $\text{NH}_4\text{-Acetat}$ durch

n-Hexylamin verdrängt. Die Präparate wurden nach 4, 8 und 18 tägigen Reaktionsdauer kontrolliert.

Bei der Probe aus der Gifu-Mine hatten sich dabei Schwierigkeiten ergeben. Die Schichtabstände waren nach 8 tägiger Einwirkungs-
dauer des n-Hexylamins noch sehr uneinheitlich. Es wurden Werte von 2526, 2718 und 2899 pm gefunden. Daher wurde das n-Hexylamin-Derivat nun mit Hydrazinhydrat behandelt. Sie lieferte einen einheitlichen Schichtabstand von 1034 pm. Dann wurde sie erneut mit NH_4 -Acetat (2389pm) und wieder mit n-Hexylamin umgesetzt. (2516pm). Nach dieser Behandlung unterschieden sich die Schichtabstände der n-Hexylaminproben praktisch nur noch um maximal 20pm.

Ausgehend von diesen n-Hexylaminproben wurde nun in einem Falle das Hexylamin durch Octanol (2682 ± 1 pm) verdrängt, in zweiten Falle durch Decanol und in einer dritten Serie durch Dodecanol. Die Werte sind in der Tab. 49 zusammengefaßt.

Tab. 49 Verdrängung von Hexylamin in japanischen Halloysiten durch Alkanole

Gastkomponente	Reakt.-dauer bei 20°C (Std)	Halloysit aus Nagano		Halloysit aus Kagoshima	
		Schichtabstand d(pm)	Schichtaufwtg. Δd (pm)	Schichtabstand d(pm)	Schichtaufwtg. Δd (pm)
NH_4 Acetat	24	1427 ± 1	704	1427 ± 1	704
Hexylamin	96	2533 2851 2459	-	2847 ± 6	2124
	192	2508 ± 16	1785	2514 ± 9	1791
	432	2494 ± 11	1771	2494 ± 11	1771
Decanol	240	2528 ± 9	1805	uneinheitlich	
	288	2563 ± 3	1840	uneinheitlich	
	360	2878 ± 13	2155	2878 ± 13	2155
	384	2851 ± 1	2128	2851 ± 1	2128
	624	2877 ± 6	2154	2877 ± 6	2154
Dodecanol	288	3048 ± 2	2325	3045 ± 5	2322
	312	3053 ± 16	2330	3053 ± 16	2330

Versuche mit noch längerkettigen Alkanolen lieferten innerhalb vernünftiger Reaktionszeiten keine einheitlichen Abstände. Überraschenderweise wurden aber mit dem n-Docosanol wieder einheitliche Abstände erhalten. Diese sind allerdings mit 2947pm kürzer als die für den Dodecanolkomplex. Hier muß also eine besondere Struktur vorliegen.

In der Abb. 76 sind die Schichtabstände für die Halloysite nach der Einlagerung von n-Alkylamin bzw. n-Alkanol über der C-Atomzahl in den Alkylketten aufgetragen. Die häufigsten Messwerte lassen sich durch die Geradengleichung

$d = 229,8 n_c + 1151,3$ (pm): $r^2 = 1,0$ für Alkylaminkomplex
 und $d = 93,6 n_c + 1934$ (pm): $r^2 = 1,0$ für Alkanolkomplex
 beschreiben. Die Steigung ist für die Alkylaminkomplexe wesentlich höher als für die Alkanolkomplexe.

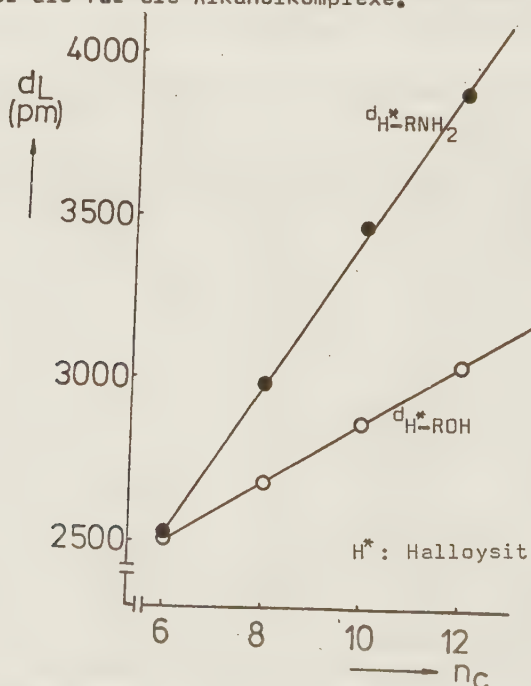


Abb. 76. Schichtabstände von Halloysit - Alkylamin bzw. Alkanol-komplexen bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von der C-Atomzahl der Alkylkette

Bei den Alkylaminkomplexen muß man Bilayer-Strukturen annehmen. Die Alkylketten müssen relativ steil stehen. Die Extrapolation auf die C-Atomzahl null führt zu einer Schichtdicke für einen theoretischen NH_3 -Halloysit mit 2- NH_3 -Schichten von 1151 pm. Dieser Wert scheint recht vernünftig.

Die Geradensteigung für die Alkanolkomplexe ist sehr viel schwächer. Man könnte hier die Steigung mit einer schräg stehenden Monoschicht deuten (Neigungswinkel 47.7°). Es sollte aber auch hier eine bimolekulare Schicht vorliegen, denn die Extrapolation auf die C-Atomzahl null liefert einen Wert von 1943 pm. Wahrscheinlich steht ein Teil der Ketten senkrecht und nur die Kettenenden sind dann relativ flach geneigt.

Eine eingehendere Diskussion der Schichtabstände dieser Alkanolkomplexe scheint zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch nicht sehr sinnvoll. Es hat sich nämlich gezeigt, daß vor allem bei diesen Komplexen die Schichtabstände sehr stark von der Temperatur abhängen, und daß man nach einem Heiz- und Kühlzyklus wesentlich höhere Schichtabstände erhalten kann. Um hier zu genauere Deutung zu gelangen, müssen noch weitere Messungen durchgeführt werden. Um die Größenordnung dieses Temperatureinflusses zu zeigen, ist in der Abb. 77 die Schichtabstandsänderung des Dodecanol-Halloysit (Halloysit von Nagano) gegen die Temperatur aufgetragen. Innerhalb der Fehlergrenze sind die Meßwerte beim Aufheizen und Abkühlen einigermaßen reproduzierbar. Die Meßkurve zeigt, daß bestimmte Schichtabstände bevorzugt auftreten. Für das thermische Verhalten spielt aber offensichtlich das Darstellungsverfahren eine wesentliche Rolle. Das in der bisher besprochenen Abb.(77) gezeigte Präparat wurde durch Verdrängung von n-Hexylamin mit Dodecylalkohol hergestellt. Geht man dagegen vom n-Hexylaminderivat in einer Stufe zuerst zum Decanolkomplex und verdrängt dann erst den Decanol durch Dodecanol, werden die Abstände beim Abkühlen weniger gut reproduzierbar. Es könnte sein, daß hier die Verdrängung weniger gut gelingt, so daß Mischkomplexe eine Rolle spielen (Abb.78). Auch hierzu sind noch weitere Untersuchungen nötig.

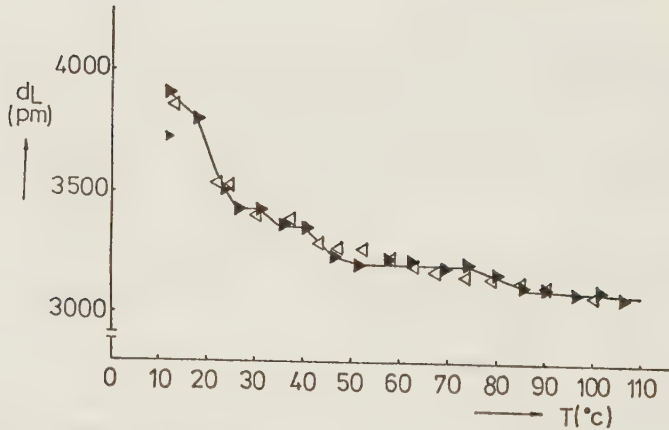


Abb. 77. Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes eines Dodecanol-Hallosit-Komplexes (Nagano), in dem Dodecanol unmittelbar durch Verdrängung von n-Hexylamin eingeführt wurde.

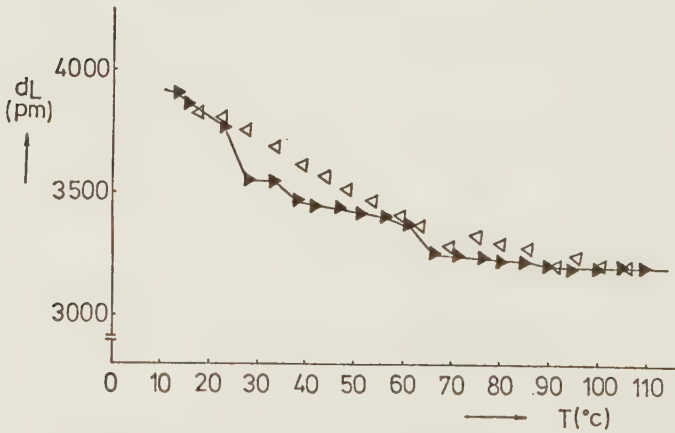


Abb. 78. Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes eines Dodecanol-Hallosit-Komplexes (Nagano), in dem Dodecanol über die Serie n-Hexylamin-Derivat → n-Decanol-Derivat → n-Dodecanol-Derivat eingeführt wurde.

E. Literaturverzeichnis

1. A. F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, 4th Edition
Clarendon Press Oxford, (407-409) 1975
2. a) H. Schäfer, E. Weise und F. Wartenpfehl, Angew. Chem.,
69, 13/14, (479), 1957
b) H. Schäfer und E. Sibbing, *ibid.*, 69, 13/14, (479) 1957
3. H. Schäfer, F. Wartenpfehl und E. Weise, Z. anorg. allg.
Chem., 295 (268) 1958
4. G.M. Toptygina und N.P. Dergacheva, Russ. J. Inorg. Chem.,
17 1 (142) 1972
5. P. Ehrlich und H.J. Seifert, Z. anorg. allg. Chem.,
301 (282) 1959
6. R.E. McCarley und J.W. Roddy, J. Inorg. Nucl. Chem.,
15 (293) 1960
7. H. Schäfer und F. Wartenpfehl, J. Less-Comm. Metals,
3 (29) 1961
8. H. Oppermann, Z. anorg. allg. Chem., 351 (127) 1967
9. A.I. Morozov und E.V. Karlova, Russ.J. Inorg. Chem.,
17 3 (350) 1972
10. N.I. Vorobev, V.V. Pechkovskii und L.V. Kobets,
Russ.J. Inorg. Chem., 18 12 (1687) 1973
11. N.I. Vorobev, V.V. Pechkovskii und L.V. Kobets,
Russ.J. Inorg. Chem., 19 1 (1) 1974
12. H. Schäfer, Z. anorg. allg. Chem., 308 (282) 1961
13. G.W. Watt und U. Kask, J. Inorg. Nucl. Chem., 27 9 (1925)
1965
14. A.N. Christensen, T. Johansson und S. Quezel, Acta. Chem.
Scand., A 28 10 (1171) 1975
15. D. Kiraly und K. Zalutnai und M.T. Beck, J. Inorg. Nucl.
Chem., 11 (170) 1959
16. W. Frank (Diamond Alkali Co.), U.S. 3,134,640 May 26,
1964
17. H. Schäfer, F.E. Wittig und M. Jori, Z. anorg. allg. Chem.,
287 (60) 1956
18. Gmelins, Handbuch der anorganischen Chemie, Eisen, Verlag
Chemie Berlin, 1936
19. H. Schäfer, Z. anorg. allg. Chem., 260 (126) 1949
20. H. Schäfer, *ibid* 264 (249) 1951
21. H. Schäfer, *ibid* 270 (304) 1952
22. A. Weiss und E. Sick, Z. Naturforschung, 33b (1087) 1978
23. H.E. Forsberg, Acta. Chem. Scand., 10 (1287) 1956
24. P.L. Goggin, I.J. McColm und R. Shore, J. Chem. Soc., (A)
25. Matsushita elect. Ind. Co.Ltd., Jap. Kokai 73 101, 386
Jap. Kokai 75 45, 788

26. K.J. Range, A. Range und Armin Weiß, Proc. Int. Clay Conf. Tokyo 1 (1) 1969
27. G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie II.Band (1197) 1962
28. C. Holm, Diplom Arbeit, München 1978
29. International Tables for X-ray Crystallography, The Kynoch Press, Birmingham, England, vol.I, 1969, vol.II, 1967, vol.III, 1968
30. G.M. Sheldrick, Cambridge, 1977
31. J. Volhard, J. Prakt. Chem., 1219,217 (55) 1874
L. Meites, Handbook of analytical Chemistry 1Ed., McGraw Hill Co. Inc. 1963
32. A. Hasse, G. Brauer, Acta. Crystallogr. Sect. B, B 31(10), (2521) 1975
33. H.E. Forsberg, Acta. Chem. Scand. No.3, (777) 1962
34. M.D. Lind, Acta Cryst. B 26 (1058) 1970
35. W. Klemm und E. Krose, Z. für anorg. Chem., 253, 218, 1947
36. A. Weiß, Intern. Clay. Conf., Pergamon Press London, 1 (287) 1963
37. R. Schöllhorn und A. Weiß, Z. für Naturforsch. 27b, 10 (1277) 1972
38. J.H. Choy und A. Weiß, (Diskussionsvortrag, 17. Hauptversammlung der GDCh Sept. 1977 in München)
39. R. Schöllhorn und A. Weiß, Z. für Naturforsch. 27b, 10, (1273) 1972
40. A. Weiß, Privatmitteilung und D.B.P.
41. A. Weiß, R. Ruthardt, Z. für Naturforschung 28b, 7-8 (249) 1973
42. G. Lagaly und A. Weiß, Kolloid-Z. u. Z. Polymere, 238, 1-2, (485) 1970
43. P. Brunner, Dissertation, München 1977
44. W. Pechhold, M.E.T. Hauber und E. Liska, Kolloid-Z. u. Z. Polymere 251 (818) 1973
45. P.C. Hägele, Dissertation, Ulm 1972
46. H. Scherr, Dissertation, Ulm 1973
47. S. Fitz, Dissertation, München 1977
48. A. Weiß, W. Thielepape und H. Orth, Proceedings of the Intern. Clay Conf., Jerusalem Israel, vol 1 (277) 1966
49. G. Lagaly, H. Stange, M. Taramasso und A. Weiß, Israel. J. Chem., 8 (399) 1970
50. P.C. Hägele und W. Pechhold, Kolloid-Z. u. Z. Polymere, 241 (977) 1970

51. G. Pfirrmann, G. Lagaly und A. Weiß, Clays and Clay Minerals 21 (239) 1973
52. G. Lagaly, S. Ritz und A. Weiß, Progr. Colloid & Polymer Sci. 57 (54) 1975
53. G. Lagaly und A. Weiß, Kolloid-Z. u. Z. Polymere, 248 (979) 1971
54. G. Lagaly, S. Fitz und A. Weiß, Clays and Clay Minerals 23 (45) 1975
55. H. Meyer, A. Weiß und J.D. Besenhard, Mat. Res. Bull. 13 (1913) 1978
56. W.E. Swartz, Jr., und D.M. Hercules, Anal. Chem. 43, 13 (1774) 1971
57. K.S. Kim, W.E. Baitinger, J. W. Amy und N. Winograd, J. Electron Spectrosc. relat. Phenom., 5 (351) 1974
58. T.A. Patterson, J.C. Carver, D.E. Leyden und D.M. Hercules, J. Phys. Chem., 80, 15 (1700) 1976
59. F.P.J.M. Kerkhof und J.A. Moulihn, J. Electron. Spectrosc. relat. Phenom., 14, 6 (453) 1978
60. Y. Mizokawa, H. Iwasaki, S. Nakamura und R. Nishitani, J. Electron. Spectrosc. relat. Phenom., 14, 2 (129) 1978
61. J.E. Castle, L.B. Hazell, R.H. West, J. Electron. Spectrosc. relat. Phenom., 16, 1-2 (97) 1979
62. K. Burger, J. Electron. Spectrosc. relat. Phenom. 14, 5 (405) 1978
63. V.I. Nefedov, J. Electr. Spectrosc. relat. Phenom. 12, (459) 1977
64. R. Schöllhorn und A. Weiss, Z. Naturforsch. 28b (711) 1973
65. F. Kanamaru, M. Shimada, M. Koizumi, M. Takano und T. Takada J. Solid State Chem. 7, (297) 1973
66. F. Kanamaru und M. Koizumi, Jap. J. Appl. Phys. 13, 8 (1319) 1974
67. F. Kanamaru, S. Yamanaka, M. Koizumi und S. Nagai Chem. Lett. (374) 1974
68. P. Hagenmuller, J. portier, B. Barbe und p. Bouclier Z. anorg. allg. Chem. 355, (209) 1967
69. M. Armand, L. Coic, P. Palvadeau und J. Rouxel, J. Power Source 3 (137) 1978
70. G. Lagaly, Angew. Chem. 88, 19 (628) 1976
71. K. Beneke, U.G-Brauckmann, G. Lagaly und A. Weiß, Z. Naturforsch. 28b, (408) 1973
72. R. Schöllhorn, E. Sick und A. Weiß, Z. Naturforsch. 28b, (168) 1973
73. W. Pechhold, Kolloid-Z. u. Z. Polymere, 228, (1) 1968

74. S. Kikkawa, F. Kanamaru und M. Koizumi, Inorg. Chem. 15, 9 (2195) 1976
75. G. Lagaly und A. Weiß, Angew. Chem. 83 (580) 1971
76. W. Pechhold und S. Blasenbrey, Kolloid-Z. u. Z. Polymere, 241 (955) 1970
77. S. Hamada und K. Kuma, Bull. Chem. Soc. Jap., 50, 6 (1635) 1977
78. A. Weiß, J.H. Choy und H. Mittereder, (Diskussionsvortrag, 6th. Intern. Clay Conf. in Oxford, England 16. Juni, 1978
79. W. Metz und G. Schoppen, Carbon 16 (303) 1978
80. W. Rüdorff, Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 1 (223) 1959
81. W. Rüdorff und U. Hoffmann, Z. anorg. allg. Chem., 238 (1) 1938
82. W. Rüdorff und H. Schuz, Z. anorg. allg. Chem., 245 (121) 1940
83. W. Rüdorff, E. Stumpp, W. Spriessler und F.W. Siecke, Angew. Chem., 75 (130) 1963
84. W. Rüdorff und R. Zeller, Z. anorg. allg. Chem., 279 (182) 1955
85. W. Rüdorff und A. Landel, Z. anorg. allg. Chem., 293 (327) 1958
86. K. Ohashi und I. Tsujikawa, J. Phys. Soc. Jap., 37 (63) 1974
87. A.W.S. Johnson, Acta Cryst., 23 (770) 1967
88. J.M. Cowley und J.A. Ibers, Acta Cryst. 9 (421) 1956
89. A. Weiß, Ulmann Encyklopädie der technischen Chemie, 17 (583) 1966
90. G. Brown, X-Ray Identification and Crystal Structure of Clay Minerals, Mineralogical Soc., London, 1966
91. R.E. Grim, Clay Mineralogy, McGrawHill, London, 1962
92. H.O. Becker, Dissertation, Heidelberg, 1971
93. B.K.G. Theng, The Chemistry of Clay-Organic Reactions, John Wiley & Sons, New York, 1974
94. A. Weiß und J. Russow, Proc. Intern. Clay Conf., Stockholm, Sweden, 2 (69) 1963
95. A. Weiß, A. Mehler, G. Koch und U. Hofmann, Z. anorg. allg. Chem., 284 (247) 1961
96. K. Wada, Am. Mineralogist, 46 (78) 1961
97. K. Wada, Am. Mineralogist, 48 (1286) 1963
98. M.S. Camazano und S.G. Garcia, An. Edafol. Agrobiol., 25 (9) 1966

99. S. Olejnik, L.A.G. Alymore, A.M. Posner und J.P. Quirk
J. Phys. Chem., 72 (241) 1968
100. R.M. Carr und H. Chih, Clay Minerals, 9 (153) 1971
101. D.M.C. MacEwan, Trans. Farad. Soc., 44 (349) 1948
102. D.M.C. MacEwan, Clay Minerals Bull., 3 (44) 1948

F. Anhang

I) Tabellen

- a) Strukturfaktoren von Titan(III)oxidchlorid
- b) Pulverdiagramm von Indium(III)oxidchlorid
(unter Wasser)
- c) Pulverdiagramm von Lepidokrokit (γ -FeOOH)
aus "Elisabeth Friedberg".
- d) Pulverdiagramm der Lepidokrokit-Probe vom
Prof. Schwertmann (Probennummer : 59)

II) Abbildungen : $d = f(t)$

- a) VOCl-n-Tetradecylamin-Komplex
- b) VOCl-n-Hexadecylamin-Komplex
- c) VOCl-n-Octadecylamin-Komplex
- d) VOCl-n-Dodecanol-Komplex
- e) VOCl-n-Tetradecanol-Komplex
- f) VOCl-n-Hexadecanol-Komplex
- g) VOCl-n-Octadecanol-Komplex
- h) VOCl-n-Eicosanol-Komplex
- i) VOCl-n-Docosanol-Komplex
- j) $d_{\max}$, $d_{\beta/\alpha}$, $d_{\alpha} = f(n_c)$ für VOCl-Alkanolkomplexe
- k) CrOCl-n-Dodecylamin-Komplex
- l) CrOCl-n-Tetradecylamin-Komplex
- m) CrOCl-n-Hexadecylamin-Komplex
- n) CrOCl-n-Octadecylamin-Komplex

I) Tabellen

Tab. a. Die beobachteten und berechneten Strukturamplituden von Titan(III)oxidchlorid $TiOCl$

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR										TI O CL		PAGE 1			
H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H
4	0	0	31	30	5	2	1	11	12	0	1	3	29	31	2
6	0	0	16	18	0	2	2	8	9	1	2	3	37	39	3
1	1	0	4	3	6	2	2	3	2	1	1	3	25	23	4
3	1	0	5	3	2	2	2	15	14	1	1	3	25	15	5
5	1	0	5	6	4	2	2	2	2	4	5	4	11	14	6
2	4	0	42	40	1	2	2	11	11	5	6	4	16	17	7
2	4	0	25	16	3	2	2	4	8	6	0	4	10	11	8
6	2	0	14	1	4	2	2	7	5	0	1	3	6	13	9
1	3	0	2	1	6	3	2	5	7	1	2	4	14	10	10
3	3	0	2	5	0	3	2	16	17	2	3	4	11	9	11
3	3	0	4	25	1	3	2	12	17	3	4	4	2	24	12
0	4	0	23	23	4	3	2	12	12	5	4	4	10	22	13
2	4	0	16	17	5	3	2	7	8	6	0	4	7	17	14
1	5	0	11	2	0	4	2	7	0	1	1	3	15	15	15
5	5	0	13	13	1	4	2	1	8	2	2	3	3	11	16
0	6	0	13	26	2	4	2	6	17	3	3	3	3	9	17
0	0	1	40	42	3	4	2	3	3	4	3	3	10	5	18
1	0	1	12	13	0	4	2	1	4	5	4	3	5	9	19
0	0	1	9	10	0	5	2	16	8	0	0	3	4	3	20
6	0	1	26	24	1	5	2	0	2	1	1	3	9	1	21
1	1	1	7	6	2	5	2	4	4	2	4	3	8	1	22
3	1	1	19	16	4	6	2	0	7	0	5	3	14	14	23
1	1	1	10	10	6	0	2	2	1	1	0	3	13	17	24
5	1	1	6	6	1	0	2	2	5	1	2	3	4	10	25
6	0	2	18	16	2	1	2	46	42	2	3	3	10	2	26
2	2	2	31	28	3	4	2	29	25	0	0	3	2	3	27
2	2	2	11	13	4	5	2	1	1	1	1	4	5	5	28
3	2	2	11	19	5	6	2	1	4	1	2	4	3	2	29
4	2	2	11	19	6	0	2	1	1	2	3	4	5	5	30
4	2	2	11	19	6	0	2	1	1	2	3	4	5	5	31
4	2	2	11	19	6	0	2	1	1	2	3	4	5	5	32
4	2	2	11	19	6	0	2	1	1	2	3	4	5	5	33
4	2	2	11	19	6	0	2	1	1	2	3	4	5	5	34
4	2	2	11	19	6	0	2	1	1	2	3	4	5	5	35
4	2	2	11	19	6	0	2	1	1	2	3	4	5	5	36
4	2	2	11	19	6	0	2	1	1	2	3	4	5	5	37
4	2	2	11	19	6	0	2	1	1	2	3	4	5	5	38
4	2	2	11	19	6	0	2	1	1	2	3	4	5	5	39
4	2	2	11	19	6	0	2	1	1	2	3	4	5	5	40
4	2	2	11	19	6	0	2	1	1	2	3	4	5	5	41
4	2	2	11	19	6	0	2	1	1	2	3	4	5	5	42
4	2	2	11	19	6	0	2	1	1	2	3	4	5	5	43
4	2	2	11	19	6	0	2	1	1	2	3	4	5	5	44
4	2	2	11	19	6	0	2	1	1	2	3	4	5	5	45
4	2	2	11	19	6	0	2	1	1	2	3	4	5	5	46
4	2	2	11	19	6	0	2	1	1	2	3	4	5	5	47
4	2	2	11	19	6	0	2	1	1	2	3	4	5	5	48
4	2	2	11	19	6	0	2	1	1	2	3	4	5	5	49
4	2	2	11	19	6	0	2	1	1	2	3	4	5	5	50
4	2	2	11	19	6	0	2	1	1	2	3	4	5	5	51
4	2	2	11	19	6	0	2	1	1	2	3	4	5	5	52
4	2	2	11	19	6	0	2	1	1	2	3	4	5	5	53
4	2	2	11	19	6	0	2	1	1	2	3	4	5	5	54
4	2	2	11	19	6	0	2	1	1	2	3	4	5	5	55
4	2	2	11	19	6	0	2	1	1	2	3	4	5	5	56
4	2	2	11	19	6	0	2	1	1	2	3	4	5	5	57
4	2	2	11	19	6	0	2	1	1	2	3	4	5	5	58
4	2	2	11	19	6	0	2	1	1	2	3	4	5	5	59
4	2	2	11	19	6	0	2	1	1	2	3	4	5	5	60
4	2	2	11	19	6	0	2	1	1	2	3	4	5	5	61
4	2	2	11	19	6	0	2	1	1	2	3	4	5	5	62
4	2	2	11	19	6	0	2	1	1	2	3	4	5	5	63
4	2	2	11	19	6	0	2	1	1	2	3	4	5	5	64
4	2	2	11	19	6	0	2	1	1	2	3	4	5	5	65
4	2	2	11	19	6	0	2	1	1	2	3	4	5	5	66
4	2	2	11	19	6	0	2	1	1	2	3	4	5	5	67
4	2	2	11	19	6	0	2	1	1	2	3	4	5	5	68
4	2	2	11	19	6	0	2	1	1	2	3	4	5	5	69
4	2	2	11	19	6	0	2	1	1	2	3	4	5	5	70
4	2	2	11	19	6	0	2	1	1	2	3	4	5	5	71
4	2	2	11	19	6	0	2	1	1	2	3	4	5	5	72
4	2	2	11	19	6	0	2	1	1	2	3	4	5	5	73
4	2	2	11	19	6	0	2	1	1	2	3	4	5	5	74
4	2	2	11	19	6	0	2	1	1	2	3	4	5	5	75
4	2	2	11	19	6	0	2	1	1	2	3	4	5	5	76
4	2	2	11	19	6	0	2	1	1	2	3	4	5	5	77
4	2	2	11	19	6	0	2	1	1	2	3	4	5	5	78
4	2	2	11	19	6	0	2	1	1	2	3	4	5	5	79
4	2	2	11	19	6	0	2	1	1	2	3	4	5	5	80
4	2	2	11	19	6	0	2	1	1	2	3	4	5	5	81
4	2	2	11	19	6	0	2	1	1	2	3	4	5	5	82
4	2	2	11	19	6	0	2	1	1	2	3	4	5	5	83
4	2	2	11	19	6	0	2	1	1	2	3	4	5	5	84
4	2	2	11	19	6	0	2	1	1	2	3	4	5	5	85
4	2	2	11	19	6	0	2	1	1	2	3	4	5	5	86
4	2	2	11	19	6	0	2	1	1	2	3	4	5	5	87
4	2	2	11	19	6	0	2	1	1	2	3	4	5	5	88
4	2	2	11	19	6	0	2	1	1	2	3	4	5	5	89
4	2	2	11	19	6	0	2	1	1	2	3	4	5	5	90
4	2	2	11	19	6	0	2	1	1	2	3	4	5	5	91
4	2	2	11	19	6	0	2	1	1	2	3	4	5	5	92
4	2	2	11	19	6	0	2	1	1	2	3	4	5	5	93
4	2	2	11	19	6	0	2	1	1	2	3	4	5	5	94
4	2	2	11	19	6	0	2	1	1	2	3	4	5	5	95
4	2	2	11	19	6	0	2	1	1	2	3	4	5	5	96
4	2	2	11	19	6	0	2	1	1	2	3	4	5	5	97
4	2	2	11	19	6	0	2	1	1	2	3	4	5	5	98
4	2	2	11	19	6	0	2	1	1	2	3	4	5	5	99
4	2	2	11	19	6	0	2	1	1	2	3	4	5	5	100

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR										TI O CL		PAGE 2		
H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
3	0	0	5	6	0	1	2	3	2	0	1	5	4	4
1	2	3	26	29	1	2	3	3	2	1	5	6	13	14
2	0	5	21	31	2	3	0	5	5	2	5	6	4	4
3	0	5	22	23	0	0	7	5	7	5	5	6	11	10
4	0	5	21	15	1	2	0	5	4	4	0	9	4	3
5	0	5	16	13	2	3	3	7	6	1	0	9	5	5
6	0	5	10	10	3	4	4	2	17	2	1	9	4	4
0	1	5	6	7	4	5	0	6	13	3	0	9	5	5
1	1	5	7	8	5	0	7	7	1	4	0	9	5	5
2	1	5	4	4	6	0	7	10	2	1	1	9	5	5
3	1	5	7	7	6	0	7	19	21	4	1	9	6	6
4	1	5	7	7	7	1	7	14	15	5	1	9	6	6
5	1	5	1	7	1	1	7	17	18	2	2	9	13	14
6	1	5	1	7	2	3	7	11	11	3	3	9	11	12
0	2	5	21	22	4	5	7	13	12	1	2	9	3	3
1	2	5	23	23	5	6	7	8	8	2	3	9	3	3
2	2	5	18	17	6	0	7	1	6	3	4	9	3	4
3	2	5	19	17	7	1	7	4	4	1	2	9	3	4
4	2	5	14	13	8	2	7	4	0	2	3	9	3	4
5	2	5	11	11	9	3	7	6	5	3	4	9	3	4
6	2	5	11	9	10	4	7	8	0	4	5	9	3	4
0	3	5	8	4	11	5	7	1	4	5	6	9	3	4
1	3	5	5	5	12	6	7	6	4	4	7	9	3	4
2	3	5	5	5	13	7	7	6	6	5	8	9	3	4
3	3	5	5	5	14	8	7	6	6	6	9	9	3	4
4	3	5	5	5	15	9	7	6	6	7	10	9	3	4
5	3	5	5	5	16	10	6	6	6	8	11	9	3	4
6	3	5	5	5	17	11	6	6	6	9	12	9	3	4
0	4	5	5	5	18	12	6	6	6	10	13	9	3	4
1	4	5	5	5	19	13	6	6	6	11	14	9	3	4
2	4	5	5	5	20	14	6	6	6	12	15	9	3	4
3	4	5	5	5	21	15	6	6	6	13	16	9	3	4
4	4	5	5	5	22	16	6	6	6	14	17	9	3	4
5	4	5	5	5	23	17	6	6	6	15	18	9	3	4
6	4	5	5	5	24	18	6	6	6	16	19	9	3	4
0	5	5	5	5	25	19	6	6	6	17	20	9	3	4
1	5	5	5	5	26	20	6	6	6	18	21	9	3	4
2	5	5	5	5	27	21	6	6	6	19	22	9	3	4
3	5	5	5	5	28	22	6	6	6	20	23	9	3	4
4	5	5	5	5	29	23	6	6	6	21	24	9	3	4
5	5	5	5	5	30	24	6	6	6	22	25	9	3	4
6	5	5	5	5	31	25	6	6	6	23	26	9	3	4
0	6	5	5	5	32	26	6	6	6	24	27	9	3	4
1	6	5	5	5	33	27	6	6	6	25	28	9	3	4
2	6	5	5	5	34	28	6	6	6	26	29	9	3	4
3	6	5	5	5	35	29	6	6	6	27	30	9	3	4
4	6	5	5	5	36	30	6	6	6	28	31	9	3	4
5	6	5	5	5	37	31	6	6	6	29	32	9	3	4
6	6	5	5	5	38	32	6	6	6	30	33	9	3	4
0	7	5	5	5	39	33	6	6	6	31	34	9	3	4
1	7	5	5	5	40	34	6	6	6	32	35	9	3	4
2	7	5	5	5	41	35	6	6	6	33	36	9	3	4
3	7	5	5	5	42	36	6	6	6	34	37	9	3	4
4	7	5	5	5	43	37	6	6	6	35	38	9	3	4
5	7	5	5	5	44	38	6	6	6	36	39	9	3	4
6	7	5	5	5	45	39	6	6	6	37	40	9	3	4
0	8	5	5	5	46	40	6	6	6	38	41	9	3	4
1	8	5	5	5	47	41	6	6	6	39	42	9	3	4
2	8	5	5	5	48	42	6	6	6	40	43	9	3	4
3	8	5	5	5	49	43	6	6	6	41	44	9	3	4
4	8	5	5	5	50	44	6	6	6	42	45	9	3	4
5	8	5	5	5	51	45	6	6	6	43	46	9	3	4
6	8	5	5	5	52	46	6	6	6	44	47	9	3	4
0	9	5	5	5	53	47	6	6	6	45	48	9	3	4
1	9	5	5	5	54	48	6	6	6	46	49	9	3	4
2	9	5	5	5	55	49	6	6	6	47	50	9	3	4
3	9	5	5	5	56	50	6	6	6	48	51	9	3	4
4	9	5	5	5	57	51	6	6	6	49	52	9	3	4
5	9	5	5	5	58	52	6	6	6	50	53	9	3	4
6	9	5	5	5	59	53	6	6	6	51	54	9	3	4
0	10	5	5	5	60	54	6	6	6	52	55	9	3	4
1	10	5	5	5	61	55	6	6	6	53	56	9	3	4
2	10	5	5	5	62	56	6	6	6	54	57	9	3	4
3	10	5	5	5	63	57	6	6	6	55	58	9	3	4
4	10	5	5	5	64	58	6	6	6	56	59	9	3	4
5	10	5	5	5	65	59	6	6	6	57	60	9	3	4
6	10	5	5	5	66	60	6	6	6	58	61	9	3	4
0	11	5	5	5	67	61	6	6	6	59	62	9	3	4
1	11	5	5	5	68	62	6	6	6	60	63	9	3	4
2	11	5	5	5	69	63	6	6	6	61	64	9	3	4
3	11	5	5	5	70	64	6	6	6	62	65	9	3	4
4	11	5	5	5	71	65	6	6	6	63	66	9	3	4
5	11	5	5	5	72	66	6	6	6	64	67	9	3	4
6	11	5	5	5	73	67	6	6	6	65	68	9	3	4
0	12	5	5	5	74	68	6	6	6	66	69	9	3	4
1	12	5	5	5	75	69	6	6	6	67	70	9	3	4
2	12	5	5	5	76	70	6	6	6	68	71	9	3	4
3	12	5	5	5	77	71	6	6	6	69	72	9	3	4
4	12	5	5	5	78	72	6	6	6	70	73	9	3	4
5	12	5	5	5	79	73	6	6	6	71	74	9	3	4
6	12	5	5	5	80	74	6	6	6	72	75	9	3	4
0	13	5	5	5	81	75	6	6	6	73	76	9	3	4
1	13	5	5	5	82	76	6	6	6	74	77	9	3	4
2	13	5	5	5	83	77	6	6	6	75	78	9	3	4
3	13	5	5	5	84	78	6	6	6	76	79	9	3	4
4	13	5	5	5	85	79	6	6	6	77	80	9	3	4
5	13	5	5	5	86	80	6	6	6	78	81	9	3	4
6	13	5	5	5	87	81	6	6	6	79	82	9	3	4
0	14	5	5	5	88	82	6	6	6	80	83	9	3	4
1	14	5	5	5	89	83	6	6	6	81	84	9	3	4
2	14	5	5	5	90	84	6	6	6	82	85	9	3	4
3	14	5	5	5	91	85	6	6	6	83	86	9	3	4
4	14	5	5	5	92	86	6	6	6	84	87	9	3	4
5	14	5	5	5	93	87	6	6	6	85	88	9	3	4
6	14	5	5	5	94	88	6	6	6	86	89	9	3	4
0	15	5	5	5	95	89	6	6	6	87	90	9	3	4
1	15	5	5	5	96	90	6	6	6	88	91	9	3	4
2	15	5	5	5	97	91	6	6	6	89	92	9	3	4
3	15	5	5	5	98	92	6	6	6	90	93	9	3	4
4	15	5	5	5	99	93	6	6	6	91	94	9	3	4
5	15	5	5	5	100	94	6	6	6	92	95	9	3	4
6	15	5	5	5	101	95	6	6	6	93	96	9	3	4
0	16	5	5	5	102	96	6	6	6	94	97	9	3	4
1	16	5	5	5	103	97	6	6	6	95	98	9	3	4
2	16	5	5	5	104	98	6	6	6	96	99	9	3	4
3	16	5	5	5	105	99	6	6	6	97	100	9	3	4
4	16	5	5	5	106	100	6	6	6	98	101	9	3	4
5	16	5	5	5	107	101	6	6	6	99	102	9	3	4
6	16	5	5	5	108	102	6	6	6	100	103	9	3	4
0	17	5	5	5	109	103	6	6	6	101	104	9	3	4
1	17	5	5	5	110	104	6							

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR										TI O CL			PAGE 3						
H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
2	1	10	2	2	2	4	10	1	0	4	2	11	4	4	1	1	13	2	2
3	1	10	6	6	0	0	11	8	7	8	3	11	8	8	1	1	13	8	7
4	1	10	4	3	1	0	11	4	4	1	3	11	1	1	2	1	13	2	2
5	1	10	5	4	2	0	11	7	7	7	3	11	7	2	0	2	13	3	3
0	2	10	1	1	3	0	11	5	4	0	3	11	0	0	1	2	13	5	2
1	2	10	13	13	4	0	11	6	5	5	4	11	5	5	2	2	13	6	3
2	2	10	1	1	0	1	11	11	10	3	4	11	3	3	0	2	13	3	3
3	2	10	11	11	1	1	11	12	2	2	0	12	2	2	0	3	13	2	2
4	2	10	1	0	2	0	12	10	9	2	0	12	2	2	1	0	14	2	2
0	3	10	1	1	1	1	11	1	1	3	0	12	3	3	0	0	14	7	3
1	3	10	6	6	4	1	11	8	7	4	0	12	4	3	0	1	14	3	3
2	3	10	2	2	0	2	11	7	7	4	0	12	4	3	1	1	14	0	2
3	3	10	5	5	1	2	11	3	3	2	0	12	2	2	3	0	14	3	3
0	4	10	1	1	3	1	11	6	6	10	1	12	10	9	0	2	14	4	4
1	4	10	1	9	1	3	2	11	4	4	1	12	4	4	1	2	14	6	6

Tab. b. Pulverdiagramm von Indium(III)oxidchlorid
unter Wasser (nach 20 Stunden)

$d_{\text{beob.}} (\text{pm})$	$d_{\text{ASTM In(OH)}_3} (\text{pm})$	h	k	l
473.2	442.0			ni^x
398.6	399.0	2	0	0
355.5	351.0	2	1	0
303.8	319.0	2	1	1
264.4	252.1	3	1	0
199.1	199.5	4	0	0
173.5	178.5	4	2	0

Tab. c. Pulverdiagramm von Lepidokrokit (γ -FeOOH) aus
"Elisabeth Friedberg".

$d_{\text{beob.}}$ (pm)	d_{ASTM} (pm)	I/I_0	h	k	l
625.7	626.0	100	0	2	0
417.7	von Goethit				
329.0	329.0	90	1	2	0
298.5	279.0	10R	0	1	1
247.2	247.0	80	0	3	1
236.4	236.0	20	1	1	1
208.5	209.0	20	131,060		
193.7	193.7	70	051,200		
184.9	184.8	20	2	2	0
173.5	173.2	40	1	5	1
156.5	156.6	20	0	8	0
153.8	153.5	20	0	0	2
152.4	152.4	40	2	3	1
149.2	149.6	10R	0	2	2
145.1	144.9	10	1	8	0
143.6	143.3	20	1	7	1
142.1	141.8	10	2	6	0
139.3	138.9	10	1	2	2
137.1	136.7	30	2	5	1

Tab. d. Pulverdiagramm der Lepidokrokit-Probe vom
Prof. Schwertmann (Probennummer : 59)

$d_{\text{beob.}}(\text{pm})$	$d_{\text{ASTM}}(\text{pm})$	I	I/I_0	h	k	l
625.7	626.0	st	100	0	2	0
448.0		m				
426.1		m				
334.9		sst				
328.2	329.0	m	90	1	2	0
298.5		ss				
	279.0		10R	0	1	1
257.1		m				
247.0	247.0	st	80	0	3	1
	236.0		20	1	1	1
228.4		s				
224.0		s				
	209.0		20			131,060
198.0		s				
193.7	193.7	m	70			051,200
184.6	184.8	s	20	2	2	0
181.8		m				
173.3	173.2	m	40	1	5	1
167.3		s				
156.4	156.6	s	20	0	8	0
154.2	153.5	m	20	0	0	2
151.9	152.4	s	40	2	3	1
150.2	149.6	s	10R	0	2	2
145.3	144.9	s	10	1	8	0

ss = sehr schwach, s = schwach, m = mittel, st = stark
sst = sehr stark

II) Abbildungen

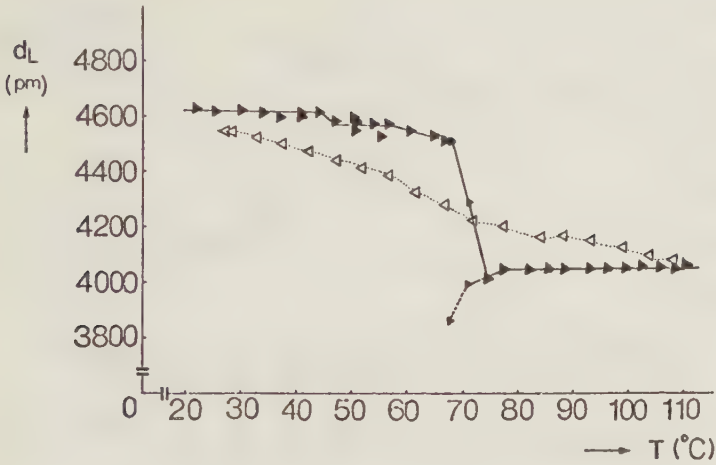


Abb. a. Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes
des VOCl-n-Tetradecylamin-Komplexes

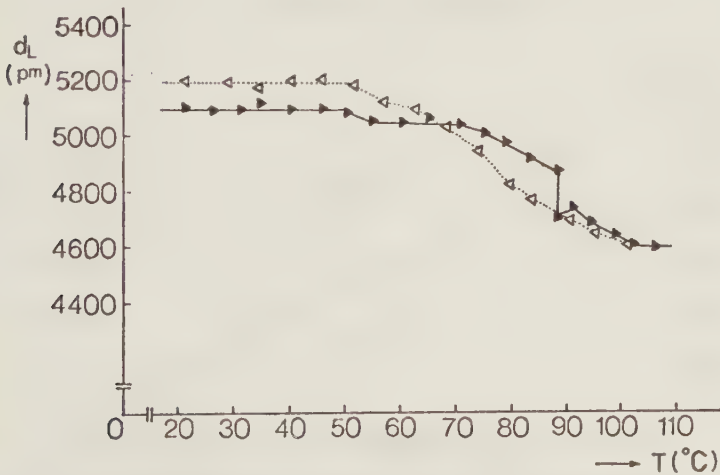


Abb. b. Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes
des VOCl-n-Hexadecylamin-Komplexes

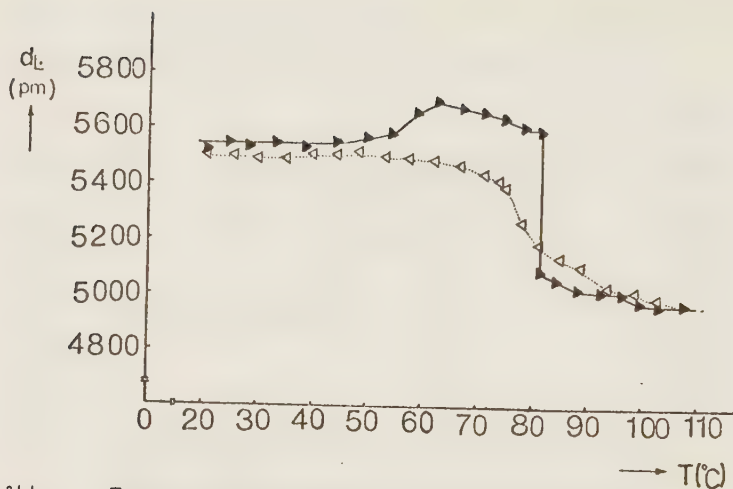


Abb. c. Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes
des $\text{VOCl-n-Octadecylamin}$ -Komplexes

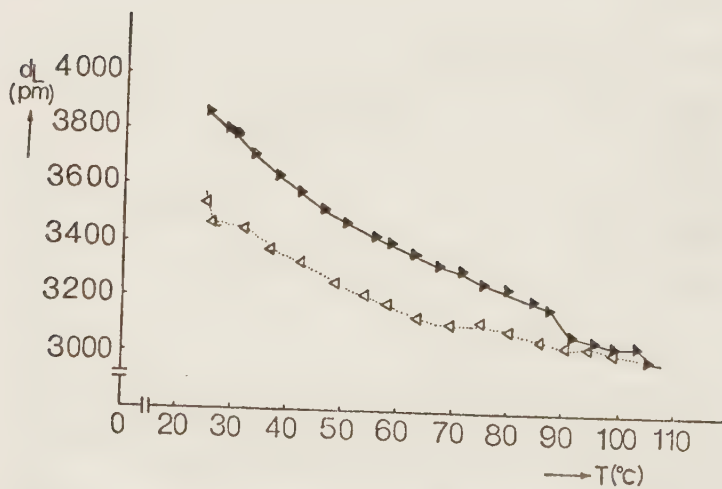


Abb. d. Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes
des VOCl-n-Dodecanol -Komplexes

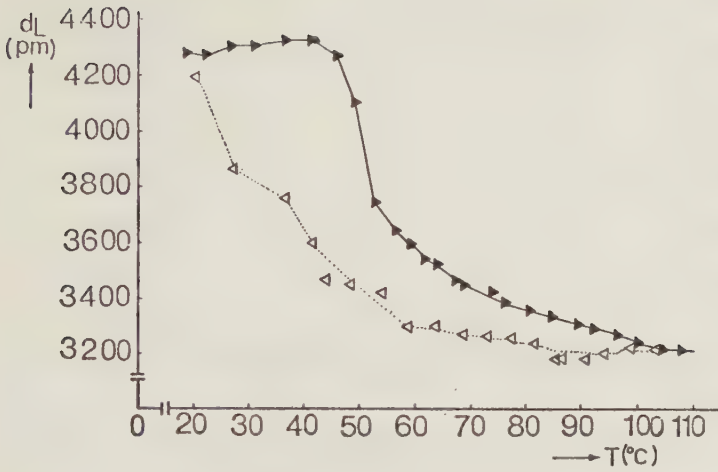


Abb. e. Temperaturabhängigkeit des schichtabstandes
des VOCl-n-Tetradecanol-Komplexes

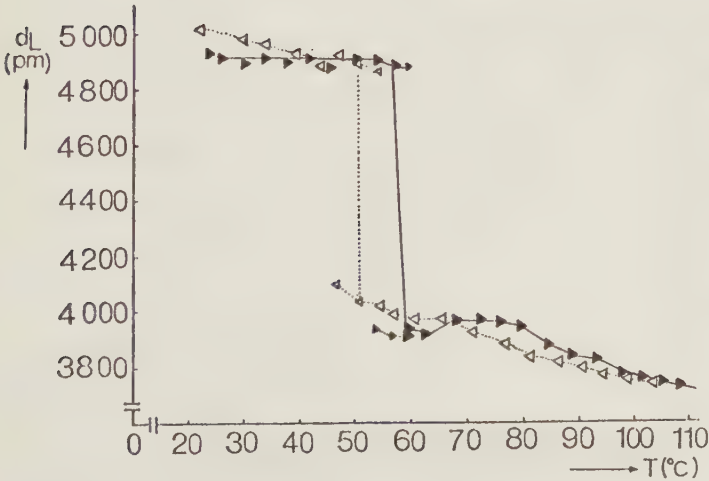


Abb. f. Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes
des VOCl-n-Hexadecanol-Komplexes

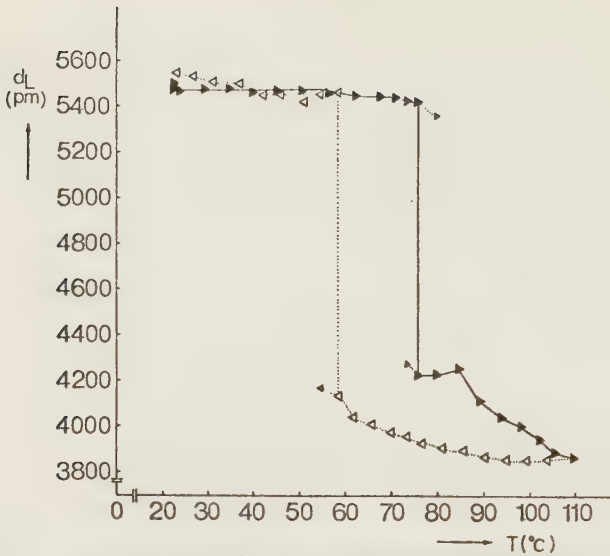


Abb. g. Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes
des VOCl-n-Octadecanol-Komplexes

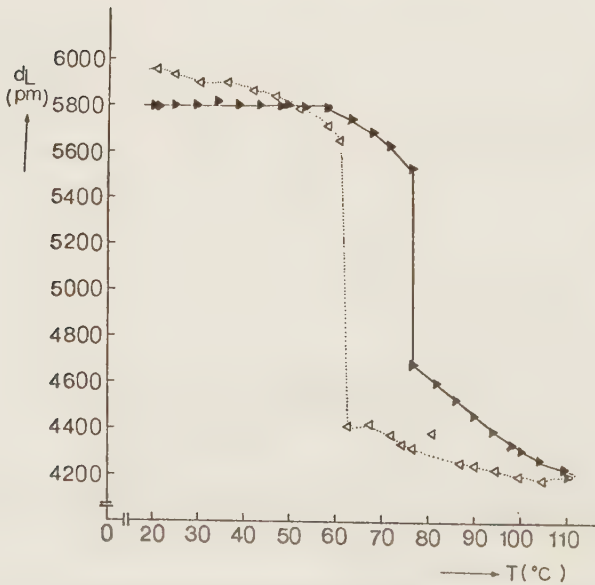


Abb. h. Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes
des VOCl-n-Eicosanol-Komplexes

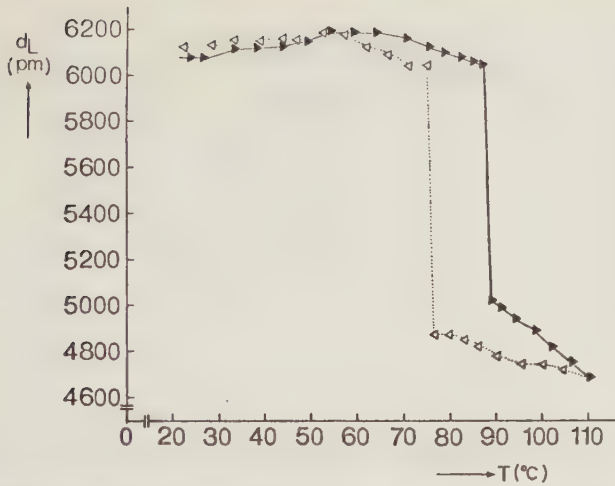


Abb. i. Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes des VOCl-n-Docosanol-Komplexes

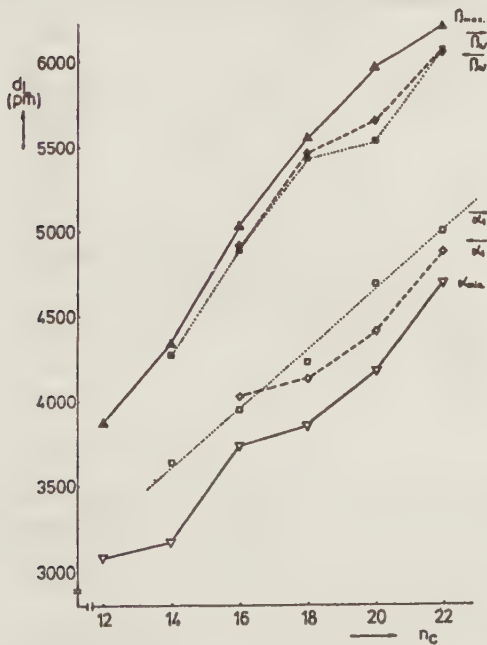


Abb. j. Schichtabstände des VOCl-n-Alkanolkomplexes bei Raum-, Umwandlungs- und Hochtemperatur in Abhängigkeit von der C-Atomzahl der Alkanole

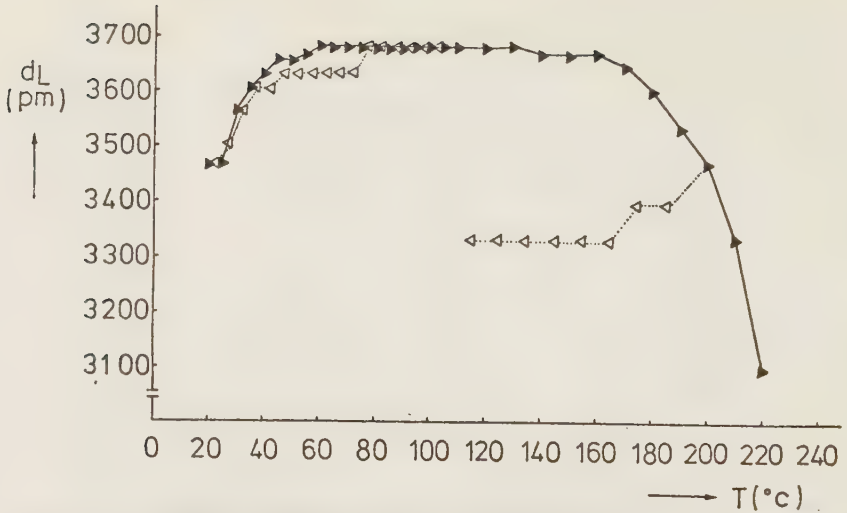


Abb. K. Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes des $\text{CrOCl-n-Dodecylamin}$ -Komplexes

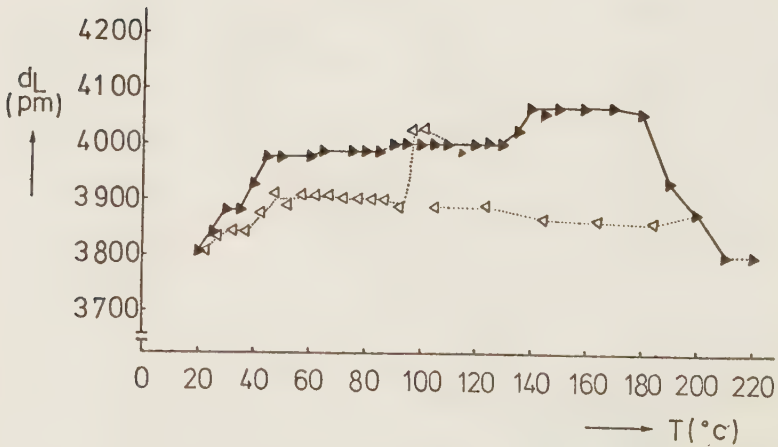


Abb. I. Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes des $\text{CrOCl-n-Tetradecylamin}$ -Komplexes

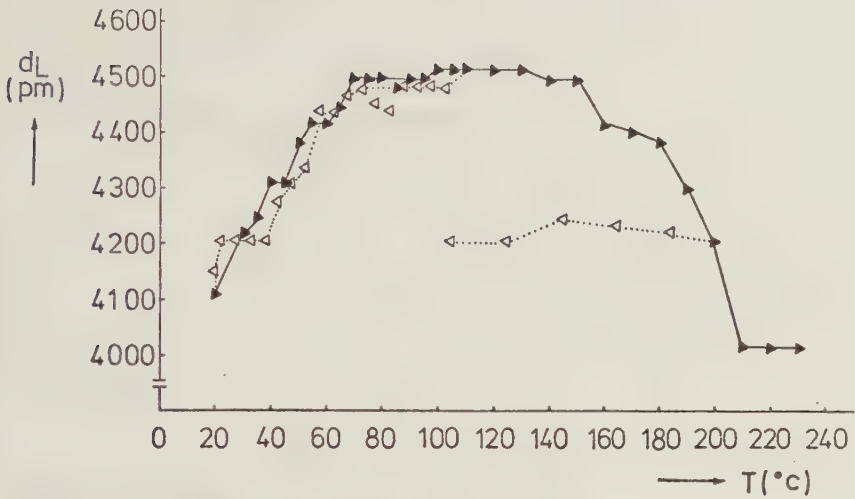


Abb. m. Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes des $\text{CrOCl-n-Hexadecylamin-Komplexes}$

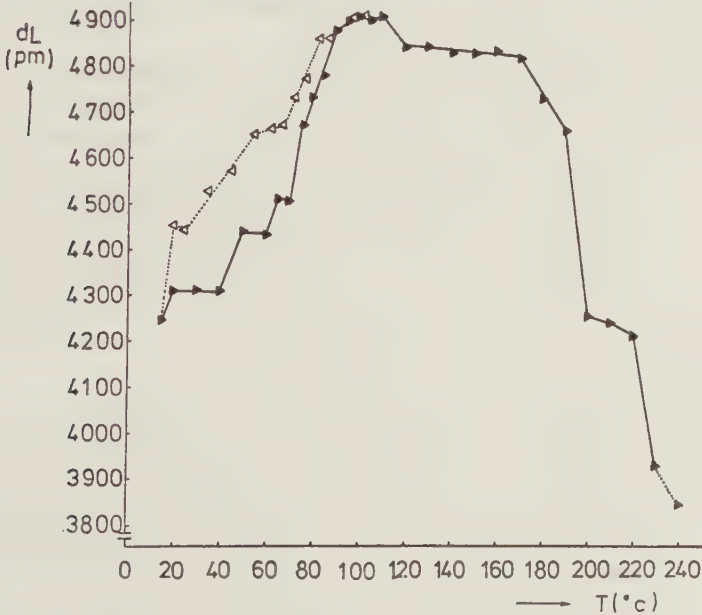


Abb. n. Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes des $\text{CrOCl-n-Octadecylamin-Komplexes}$

Lebenslauf

- 1.9. 1948 : geb. in Seoul, Korea als Sohn des Vizeministers der Land- und Fortwirtschaft Jae Duk Choy und seiner Ehefrau Hak-ye, geb. Park.
4. 1954 : Eintritt in die Volksschule.
4. 1960 : Aufnahme in das Gymnasium in Seoul.
1. 1966 : Aushändigung des Reifezeugnisses.
4. 1966 : Beginn des Studiums von "Chemical Engineering" an der Yonsei Universität in Seoul, Korea.
3. 1970 : Prüfung ; "Bachelor of Engineering" (Spezialisierung auf technische Chemie)
3. 1972 : Prüfung ; "Master of Engineering" (Spezialisierung auf Werkstoffkunde)
Experimentelle Arbeit in "Master's degree" (Studies on Ceramic Coating on Cast-Iron)
3. 1970 : Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle bis
bzw. später als "Teaching and Researching Associate"
10. 1974 : an der Yonsei Universität.
3. 1974 : Doktorarbeit am "Dept. of Ceramic Engineering" in der Graduate School der Yonsei Universität.
10. 1974 : Post Graduate Course in Chemistry and Chemical Engineering am Tokyo Institute of Technology, Tokyo, Jap. (Spezialisierung auf Material Engineering; Diplomarbeit in "Post Graduate Course" wurde unter Anleitung von Herrn.Prof.Dr. T. Nakamura am Institute of Engineering Materials durchgeführt.
11. 1975 : Fortsetzung des Doktorkurses am Dept. of Ceramic Engineering der Yonsei Universität.
4. 1976 : Als DAAD-Stipendiat nach Deutschland gekommen.
bis Sprachkurs am Goethe Institut in Schwäbisch-Hall.
9. 1976 : (Grundstufe und Mittelstufe abgeschlossen)
10. 1976 : Aufnahmeprüfung der Universität München bestanden.
Beginn der vorliegenden Doktorarbeit am Institut für Anorg. Chemie unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Armin Weiß.

Ich bin mit meiner Frau Yun-Hi, geb. Cho verheiratet und habe zwei Kinder.

